

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

1. *Schwingende Kontinua mit willkürlich verteilter, kleiner Dämpfung;* von M. J. O. Strutt

Zusammenfassung

Zur Behandlung des Einflusses kleiner Dämpfung auf die Schwingungen von Kontinua wird eine Methode der Störungsrechnung bis in zweiter Ordnung ausgearbeitet, welche, in Abweichung der Schrödinger-Diracschen Rechenweise, auf die Theorie der quadratischen Formen fußt, ganz im Anschluß an Rayleighs Behandlung von Systemen mit endlich vielen Freiheitsgraden. Die Methode gestattet auch *Störungen der Randbedingungen* in Betracht zu ziehen. Durch eine passende Verteilung der Dämpfung in Räumen oder entlang den Wänden gelingt es, eine beliebig herausgegriffene Anzahl von Eigenschwingungen stärker als alle anderen zu dämpfen. Bei Systemen mit mehrfachen Eigenwerten gibt die Dämpfung in erster Näherung Anlaß zu einer Aufspaltung eines solchen Eigenwertes in mehrere mit gleicher Schwingungsfrequenz aber verschiedener Dämpfung. Es werden Beispiele aus der Elektrodynamik und aus der Akustik erwähnt.

1. Störungsrechnung

Zwecks Aufbaues einer Störungsrechnung, die gestattet, Störungen der Randbedingungen (akustisch: kleine Dämpfung an den Wänden, elektrisch: Erdung einer Leitung über einen kleinen Widerstand) in Betracht zu ziehen, gehen wir von bekannten Überlegungen bei einem System mit endlich vielen Freiheitsgraden aus. Es seien die potentielle und die kinetische Energie bzw. gegeben durch:

$$P = \sum_{i=1}^n p_i x_i^2; \quad K = \sum_{i=1}^n q_i x_i^2,$$

wo x_i die Normalkoordinaten sind. Dann schreiben sich die Eigenwerte:

$$\lambda_i = \frac{p_i}{q_i}.$$

Erteilt man der kinetischen und potentiellen Energie kleine Störungen:

$$(1) \quad \begin{cases} P^* = P + \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \beta_{ik} x_i x_k; \\ K^* = K + \varepsilon \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \alpha_{ik} x_i x_k, \end{cases}$$

so erhält man die gestörten Eigenwerte bis auf Größen dritter und höherer Ordnung in ε^1) aus:

$$(2) \quad \begin{cases} \lambda_i^* = \lambda_i - \varepsilon \lambda_i \alpha_{ii} + \varepsilon \beta_{ii} - \varepsilon^2 \alpha_{ii} (\beta_{ii} - \lambda_i \alpha_{ii}) \\ \quad + \varepsilon^2 \sum_{k=1}^n \frac{(\alpha_{ki} \lambda_i - \beta_{ki})^2}{\lambda_k - \lambda_i}, \end{cases}$$

wo in der letzten Summe das Glied $k = i$ fortzulassen ist.

Diese Überlegungen lassen sich formal sofort auf Kontinua übertragen, solange *alle Eigenwerte einfach sind*. Die Normalkoordinaten x_i sind hierbei durch die Koeffizienten der Eigenfunktionen u_i zu ersetzen. Unter den Buchstaben P und K muß man jetzt die nachfolgenden *Integraloperatoren* verstehen:

$$(3) \quad \begin{cases} P[\varphi^2] = \iiint \left[p(xyz) \left\{ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right\} + q(xyz) \varphi^2 \right] \\ \quad \cdot dx dy dz + \iint p(xyz) \sigma(xyz) \varphi^2 df; \\ K[\varphi^2] = \iiint \rho(xyz) \varphi^2 dx dy dz, \end{cases}$$

wobei die Raumintegrale über den ganzen betrachteten Raum, das Flächenintegral auf die Umhüllungsfläche dieses Raumes zu erstrecken sind.

Wenn die Funktion φ gleich der Bewegungsamplitude des betrachteten Kontinuums ist, stellt P die potentielle, K die kinetische Energie des Systems dar. Wir setzen nun

$$(4) \quad \varphi = \sum_{i=1}^{\infty} x_i u_i,$$

wo u_i die Eigenfunktionen, x_i Fourierkoeffizienten (die auch die Zeit enthalten) darstellen, die hier die Normalkoordinaten ersetzen. Die Operatoren P und K haben die Eigenschaft,

1) Z. B. Courant-Hilbert, *Meth. d. math. Physik*, 1 S. 30.

auf Produkte $u_i u_k$ mit $i \neq k$ angewandt Null zu ergeben. (Orthogonalität). Deshalb wird:

$$P[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 P[u_i^2];$$

$$K[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 K[u_i^2],$$

woraus die Eigenwerte:

$$\lambda_i = \frac{P[u_i^2]}{K[u_i^2]}$$

hervorgehen. Eine Störung des Systems wirkt sich aus in einer kleinen Änderung der Operatoren P und K , wodurch diese ihre Orthogonalitätseigenschaft einbüßen:

$$(5) \quad \begin{cases} P^*[\varphi^2] = P[\varphi^2] + \varepsilon \beta[\varphi^2]; \\ K^*[\varphi^2] = K[\varphi^2] + \varepsilon \alpha[\varphi^2]. \end{cases}$$

Die Energiestörungen können irgendwelche Gestalt haben und sich auf den Rand oder auf das Gebiet selbst beziehen. Wendet man die gestörten Operatoren (5) auf (4) an, so entsteht:

$$P^*[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 P[u_i^2] + \varepsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} x_i x_k \beta[u_i u_k],$$

$$K^*[\varphi^2] = \sum_{i=1}^{\infty} x_i^2 K[u_i^2] + \varepsilon \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} x_i x_k \alpha[u_i u_k].$$

Die Übereinstimmung mit (1) ist vollkommen. Nur sind jetzt unendlich viele Normalkoordinaten vorhanden. Wir können daher sofort die Gleichung (2) anwenden mit:

$$\beta_{ik} = \beta[u_i u_k];$$

$$\alpha_{ik} = \alpha[u_i u_k].$$

Liegen *mehrfache Eigenwerte* vor, so kann man folgendermaßen verfahren. Der Eigenwert λ_k sei α -fach und die zu diesem Eigenwerte gehörigen Eigenfunktionen seien

$$u_{kl} \quad (l = 1, 2, 3 \dots \alpha).$$

Wenn wir dann annehmen, die u_{kl} seien unter sich und zu allen anderen Eigenfunktionen orthogonal und die Integraloperatoren (3) auf eine willkürliche lineare Kombination der u_{kl} :

$$(6) \quad \varphi_k = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl} u_{kl}$$

anwenden, entsteht:

$$P[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2 P[u_{kl}^2];$$

$$K[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2 K[u_{kl}^2],$$

woraus der Eigenwert λ_k folgt:

$$\lambda_k = \frac{P[\varphi_k^2]}{K[\varphi_k^2]}.$$

Nun wenden wir die gestörten Integraloperatoren (5) auf die Funktion (6) an:

$$(7) \quad \begin{cases} P^*[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2 P[u_{kl}^2] + \varepsilon \sum_{l=1}^{\alpha} \sum_{m=1}^{\alpha} x_{kl} x_{km} \beta[u_{kl} u_{km}]; \\ K^*[\varphi_k^2] = \sum_{l=1}^{\alpha} x_{kl}^2 K[u_{kl}^2] + \varepsilon \sum_{l=1}^{\alpha} \sum_{m=1}^{\alpha} x_{kl} x_{km} \alpha[u_{kl} u_{km}]. \end{cases}$$

Um die Eigenwertaufspaltung zu erhalten, muß man die zwei quadratischen Formen, die in (7) als zweite Summanden der rechten Seiten eingehen simultan auf die Hauptachsenform transformieren. Die ersten Summanden von (7) bleiben dabei in der Hauptachsenform stehen.

Sind insbesondere in (7) alle $\alpha[\varphi_k^2]$ Null, so erhält man die α Eigenwertstörungen μ_{kl} ; $l = 1, 2, 3 \dots \alpha$ aus der Gleichung¹⁾:

$$0 = \begin{vmatrix} \beta[u_{k1} u_{k1}] - \mu_{k1}, & \beta[u_{k1} u_{k2}] & \dots & \beta[u_{k1} u_{k\alpha}] \\ \beta[u_{k2} u_{k1}], & \beta[u_{k2} u_{k2}] - \mu_{k2} & \dots & \beta[u_{k2} u_{k\alpha}] \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta[u_{k\alpha} u_{k1}] & \dots & \dots & \beta[u_{k\alpha} u_{k\alpha}] - \mu_{k\alpha} \end{vmatrix},$$

wodurch die gestörten Eigenwerte sich schreiben:

$$\lambda_{kl}^* = \lambda_k + \varepsilon \mu_{kl}; \quad l = 1, 2, 3 \dots \alpha.$$

2. Störungen durch Reibung

Die Reibung (Dämpfung) bekundet sich stets dadurch, daß die *erste Ableitung nach der Zeit* in die Koeffizienten der Differentialgleichung oder in die Randbedingungen eingeht. Da die Zeitabhängigkeit in der Lösung durch

$$e^{j\sqrt{\lambda}t}$$

1) Sogen. Säkulargleichung, vgl. Courant-Hilbert, l. c. S. 14.

angesetzt wird, bedeutet dies, daß in der Differentialgleichung oder in den Randbedingungen Glieder auftreten, die

$$\varepsilon j \sqrt{\lambda}$$

als Faktor enthalten. Man kann diese Störungsglieder sowohl zur kinetischen als zur potentiellen Energie rechnen. Nun muß man im ersteren Fall dem Parameter ε das entgegengesetzte Vorzeichen vom zweiten Fall erteilen. Man überzeugt sich leicht davon, daß unter dieser Bedingung beidesmal das gleiche Ergebnis erhalten wird. Ich werde die Rechnung hier so durchführen, daß das Dämpfungsglied zur potentiellen Energie gezählt wird:

$$(8) \quad P^*[\varphi_k^2] = P[\varphi_k^2] + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k} \beta[\varphi_k^2].$$

Man muß beachten, daß hier λ_k^* , also der noch unbekannte, gestörte Eigenwert einzusetzen ist, da wir in zweiter Näherung, also einschließlich ε^2 rechnen wollen. In erster Näherung ist

$$\lambda_k^* = \lambda_k + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k} \beta[u_k^2].$$

Einsetzen dieses Wertes in (8) und Anwendung der Formel (2) ergibt

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda_k^* &= \lambda_k + \varepsilon j \sqrt{\lambda_k} \beta[u_k^2] + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \{\beta[u_k^2]\}^2 \\ &\quad - \varepsilon^2 \lambda_k \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[\beta[u_k u_i]]^2}{\lambda_i - \lambda_k} \end{aligned} \right.$$

Aus der Gleichung (9) geht hervor, daß die Eigenwerte in erster Näherung nur gedämpft werden, während die Frequenz erst in zweiter Näherung geändert wird, wie dies ja auch aus früheren Untersuchungen geläufig ist.¹⁾

Liegen mehrfache Eigenwerte vor, so werden diese also aufgespalten in mehrere Eigenwerte mit gleicher Schwingungsfrequenz aber verschiedener Dämpfung.

Aus früheren Arbeiten²⁾ ist geläufig, daß es durch eine passende Wahl des Störungsoperators β gelingt, alle $\beta[u_k^2]$ bis auf einige mit vorgegebenem k verschwinden zu lassen.

1) Lord Rayleigh, Theory of Sound I. S. 137, 2. Aufl.; M. Abraham, Ann. d. Phys. 66. S. 462. 1898.

2) Lord Rayleigh, l. c., S. 216; Verf., Ann. d. Phys. 85. S. 129. 1928.

Hierdurch ist es also möglich einige im voraus bestimmte Eigenwerte stärker zu dämpfen als alle anderen. Ich möchte dies an zwei Beispielen näher ausführen.

3. Beispiele aus Elektrodynamik und Akustik

Als elektrisches Beispiel betrachte man einen geraden Draht von sehr gut leitendem Material, dessen Enden offen sein sollen (Antenne). Die Eigenfunktionen und Eigenwerte dieses Gebildes sind bzw.:

$$u_k = \sin \frac{k}{l} \pi x \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

$$(l = \text{Drahtlänge}),$$

$$\lambda_k = \frac{k^2}{l^2} \pi^2 V^2$$

(V = Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagn. Wellen entlang des Drahtes.)

Für den Störungsoperator β setzen wir jetzt an:

$$\beta[\varphi^2] = \int_0^l \left\{ A \cos \frac{2n}{l} \pi x + B \cos \frac{4n}{l} \pi x \right\} \varphi^2 dx.$$

(A und B = Konstante.)

Dann sind alle

$$[\beta u_k^2]$$

mit Ausnahme von

$$\beta[u_n^2] \quad \text{und} \quad \beta[u_{2n}^2]$$

gleich Null, mit anderen Worten, in erster Näherung werden nur die Eigenwerte mit den Indizes n und $2n$ gedämpft und alle anderen nicht. Es ist klar, daß wir durch eine andere Wahl von β beliebig herausgegriffene Eigenwerte stärker dämpfen können als alle anderen. Die passende Verteilung der Dämpfung wird man im vorliegenden Fall etwa durch Einfügen schlecht leitender Stücke in den Antennendraht erreichen.

Als akustisches Beispiel wählen wir einen parallel-epipedischen Raum und wir werden erreichen, durch eine passende Verteilung der Dämpfung entlang den Wänden, gewisse im Voraus festgelegte Eigenwerte stärker zu dämpfen als alle anderen.

Als abhängige Variable benutzen wir die Geschwindigkeit der Luftteilchen v . Wenn die Wand eines Raumes etwas nachgibt (Elastizitätskoeffizient E Atm./cm) und bei dieser Bewegung der Wand eine der Geschwindigkeit proportionale Reibung (Reibungskoeffizient r Atm.·sec/cm) auftritt, so lautet die Randbedingung für v :

$$0 = E v + r \frac{\partial v}{\partial t} + k \frac{\partial v}{\partial n}$$

(n äußere Normale). (k Volumelastizitätsmodul in Atm.)

Unser Kasten:

$$0 \leq x \leq a,$$

$$0 \leq y \leq b,$$

$$0 \leq z \leq c,$$

soll nun folgendermaßen beschaffen sein:

$$\text{für } x = 0; \quad x = a; \quad y = 0; \quad y = b; \quad z = c$$

soll gelten $v = 0$; d. h. hier sind die Wände steif. Für $z = 0$ dagegen:

$$E v - k \frac{\partial v}{\partial z} = 0.$$

Die Störung durch Dämpfung, die wir nachher einführen wollen, soll entlang der Wand $z = 0$ verteilt sein. Unter diesen Voraussetzungen lautet der Störungsoperator

$$\beta[v_{lmn}] = A_l \int_{x=0}^{x=a} \int_{y=0}^{y=b} d x d y r(x y) \cdot \left(\sin \frac{n}{a} \pi x \sin \frac{m}{b} \pi y \right)^2,$$

wo A eine Konstante, aus dem Quadrate des von (z) abhängigen Teiles einer Eigenfunktion für $z = 0$ gebildet, bedeutet. Nehmen wir nun insbesondere an:

$$r = \cos \frac{2k}{a} \pi x,$$

so ist klar, daß das Störungsintegral verschwindet für alle Eigenfunktionen, deren von x abhängiger Teil nicht den Index k hat. Also nur die Eigenwerte λ_{lmk} werden in erster Näherung gestört, alle anderen nicht. Indem man als Störung r einer Fourierreihe wählt, die event. auch noch von y abhängt, kann man die Indizes der gestörten Eigenwerte noch weitgehend ändern.

Durch dieses Beispiel ist wohl dargetan, wie man durch eine passende Wahl der Dämpfung an den Wänden von Räumen bestimmte, im Voraus angegebene Eigenwerte stärker dämpfen kann als alle anderen.

Es war bis jetzt immer die Rede von „erster Näherung“, also von infinitesimaler Dämpfung. Eine Durchführung der Rechnung für *endliche* Störung im eindimensionalen Fall¹⁾ hat aber gezeigt, daß auch dann noch bestimmte Eigenwerte viel mehr geändert werden können als alle anderen, sofern man nur die Störung passend wählt. Bei *endlicher* Störung durch Dämpfung an den *Wänden* von Räumen entstehen bei Behandlung durch Orthogonalfunktionen wesentliche Schwierigkeiten, die man auch nicht etwa durch „belastete Orthogonalität“ aufheben kann.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium d. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1928.

1) Verf., Ann. d. Phys. 85. S. 129. 1928.

(Eingegangen 7. August 1928.)

2. Ein Lösungsverfahren für Potentialprobleme; von M. J. O. Strutt

Zusammenfassung

An Stelle der in der Literatur¹⁾ erwähnten Integralgleichung *zweiter Art* zur Lösung des Dirichletschen Problems wird die Benutzung einer Integralgleichung *erster Art* vorgeschlagen. Die letztere Gleichung gibt sofort *die wahre Ladung*, während man mit Hilfe einer Integralgleichung *zweiter Art* zunächst die Dichte einer fiktiven Doppelschicht erhält und aus dieser erst nach Differentiation und Integration die wahre Ladung. Das Verfahren wird angewandt auf einige zweidimensionale Probleme: 1. m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons (Grenzfälle: zwei parallele Kreiszylinder und unendlich viele parallele Kreiszylinder in einer Ebene); 2. Anordnung wie 1. mit einem Kreiszylinder im Polygonzentrum; 3. Anordnung wie 1. mit einem das Polygon umhüllenden Kreiszylinder; 4. unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen.

Die Probleme 1, 2 und 4 besitzen außer elektrostatisch auch Bedeutung für hochfrequente elektromagnetische Aufgaben²⁾; das Problem 4 tritt auf bei der hochfrequenten Stromverteilung in einer Spule³⁾; das Problem 3 in Wärmeleitungs- und Potentialaufgaben der Kabeltheorie⁴⁾; eine Kombination von 2 und 3 beim elektrischen Feld einer Glühkathodenröhre.⁵⁾

1) Z. B. Riemann-Weber, 1. S. 493. 1925; H. Poincaré, *Leçons de Mécanique céleste* 3. S. 249. 1910.

2) Lord Kelvin, *Math. and Phys. Papers* 5. S. 489. 1890; Verf. *Ann. d. Phys.* 85. S. 787. 1928.

3) S. Butterworth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A.* 222. S. 57. 1922; *Proc. Roy. Soc. A.* 107. S. 707. 1925; C. N. Hickman, *Sc. Papers Bureau Standards* 17. S. 73. 1928.

4) G. Mie, *E. T. Ztschr.* S. 137. 1905; V. Fock, *Archiv f. Elektrot.* 16. S. 331. 1926; 19. S. 469. 1928.

5) Riemann-Weber 2. S. 313. 1927.

1. Integralgleichung erster Art zur Lösung der Dirichletschen Aufgabe

Es sei u die Flächendichte der Ladung. Dann berechnet sich das Potential P in einem willkürlichen Raumpunkte aus:

$$(1) \quad P = \iint \frac{u}{d} df,$$

wo d der Abstand der zwei betrachteten Punkte, df das Oberflächenelement ist. Das Integral ist über alle geladenen Flächen zu erstrecken. Ist nun das Potential P auf gewissen Oberflächen vorgegeben und handelt es sich darum, die Ladungsverteilung u zu ermitteln, welche dieses Potential im Gefolge hat (Dirichletsche Aufgabe), so ist die Gleichung (1) eine *Integralgleichung erster Art* für u .¹⁾ Im zweidimensionalen Fall lautet bekanntlich das Analogon zu (1)

$$(2) \quad P = \int u \ln d \, dS.$$

Der Zweck dieser Zeilen ist, als Ausarbeitung eines früher angedeuteten Gedankenganges²⁾ zu zeigen, daß es mit Hilfe dieser äußerst einfachen (man könnte sagen trivialen) Gleichungen gelingt, in einer ganzen Reihe von praktisch wichtigen und sonst schwer angreifbaren Fällen das Dirichletsche Problem mit jeder erwünschten Näherung zu lösen.

2. Ausführung der Lösung

Wir nehmen an, es lassen sich im ganzen Integrationsgebiet (also auf allen Leiteroberflächen) Systeme orthogonaler Funktionen angeben. In allen unten ausgeführten Beispielen dienen hierzu trigonometrische Funktionen. Man kann nun den Kern K der Integralgleichung ($1/d$ bzw. $\ln d$) in eine Doppelreihe nach diesen Funktionen entwickeln:

$$K = \sum_n \sum_m A_{nm} \varphi_n(x) \varphi_m(\xi).$$

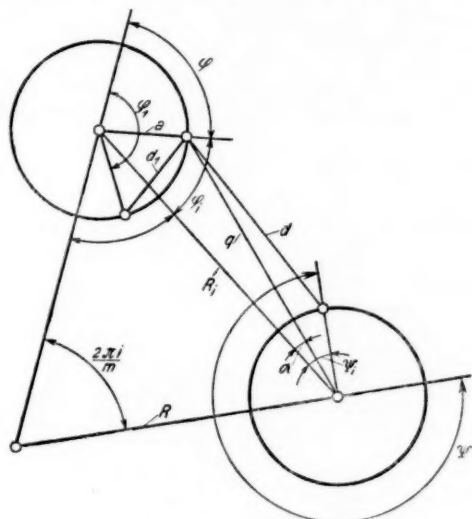
1) Zur Theorie der Integralgleichung erster Art, vgl. Ch. H. Müntz, Math. Ann. 87. S. 139. 1922; R. Raelis, Compt. rend. 186. S. 1345. 1928. Die Singularität der Gleichung (1) und (2) ist von so niedriger Ordnung, daß sie die Auflösung nicht stört (z. B. Courant-Hilbert, Meth. der math. Physik 1. S. 133).

2) Verf. Ztschr. f. Phys. 45. S. 625. 1927.

Die Ladungen selber denke man ebenfalls in eine Reihe nach den Orthogonalfunktionen entwickelt:

$$u = \sum_i a_i \varphi_i(\xi)$$

mit noch unbekannten a_i . Die Integralgleichung ist dann, da die Koeffizienten sämtlicher $\varphi_i(x)$ nach der Integration verschwinden sollen, während das konstante Glied gleich dem vorgeschriebenen konstanten Potentialwert wird, äquivalent mit



m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons

Fig. 1

unendlich vielen Gleichungen für die noch unbekannten Koeffizienten a_i . Diese Gleichungen lassen sich näherungsweise dadurch lösen, daß man sich mit einer gewissen Anzahl der a_i begnügt, die angenähert aus den so entstandenen endlich vielen Gleichungen hervorgehen. Praktischerweise wird man die Lösung entwickeln nach gewissen Parametern die sich aus der Natur des gerade vorliegenden Problems ergeben. Das Verfahren soll an einigen praktischen Fällen erläutert und auf seine Brauchbarkeit geprüft werden.

3. m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons

Die Anordnung zweier dieser Kreiszylinder nebst im folgenden benutzten Längen- und Winkelbezeichnungen ist in der Fig. 1 gezeichnet worden. Die Zylinder sollen alle das gleiche Potential besitzen. Die Ladungsverteilung auf jedem der Zylinder sei gegeben durch

$$A_0 + A_1 \cos \varphi + A_2 \cos 2 \varphi + \dots$$

(Sinusglieder fallen wegen der Symmetrie — vgl. Fig. 1 — fort). Es handelt sich zunächst darum, $\ln d$ in eine Fourierreihe nach ψ und φ zu expandieren. Diese Aufgabe wurde gelöst von H. L. Curtis.¹⁾ Im Anhang sind aber zur Bequemlichkeit des Lesers die wichtigsten Formeln abgeleitet worden.

Es ist:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln d = \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \frac{1}{n} \cos \frac{n\pi}{2m} (m+2i) \cos n\varphi \\ - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \frac{1}{k} \cos \frac{k\pi}{2m} (m+2i) \cos k\psi \\ \cdot \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)! n!} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos \frac{n\pi}{2m} (m+2i) \cos n\varphi \right\} \\ + \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \frac{1}{k} \sin \frac{k\pi}{2m} (m+2i) \cos k\psi \\ \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)! n!} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \sin \frac{n\pi}{2m} (m+2i) \cos n\varphi. \end{aligned} \right.$$

Weiter gilt:

$$(4) \quad \ln d_1 = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cos n(\varphi - \varphi_1).$$

Einsetzen der Werte (3) und (4) in (2) ergibt für die Harmonische A_n des Potentials unendlich viele Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten, die dadurch erhalten werden, daß

1) H. L. Curtis, Sc. Papers Bureau Standards 16. S. 121. 1920.

man gleichartige Glieder (z. B. mit $\cos n\varphi$ multipliziert) zusammenfaßt und ihre Summe gleich Null setzt.

Man muß noch beachten, daß die Laufzahl i im Ausdruck (3) von 1 bis $m-1$ läuft. Es entstehen die Gleichungen

$$(5) \quad \frac{P}{a\pi} = 2A_0 \sum_{i=1}^{m-1} \ln R_i - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k} x^k \alpha_k;$$

$$(6) \quad \begin{cases} 0 = -\frac{A_n}{n} - 2\frac{A_0}{n} x^n \alpha_n - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k} x^{k+n} \alpha_{k+n} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)! n!} \\ \left(x = \frac{a}{R}\right) \end{cases} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3 \dots$$

In den Gleichungen (5) und (6) bedeutet:

P das Potential der Zylinderoberflächen,

$$(7) \quad \alpha_n = \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{2^n} \left(\sin \frac{\pi}{m} i \right)^{-n} \cos \frac{n\pi}{2m} (m+2i).$$

Die Größen α_{n+k} , α_k entstehen dadurch, daß man in (7) n bzw. durch $n+k$ und durch k ersetzt.

Die Gleichungen (6) bilden eine Matrix, aus der man die Verhältnisse

$$\frac{A_1}{A_0}, \quad \frac{A_2}{A_0}, \quad \frac{A_3}{A_0} \text{ usw.}$$

bestimmen kann. Wenn man sich auf die ersten vier Harmonische beschränkt lautet die in Rede stehende Matrix:

$$(8) \quad \begin{array}{ccccc} A_0 : (-A_1) : A_2 : (-A_3) : A_4 = \\ \left\| \begin{array}{ccccc} 2x\alpha_1 & 1+x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & x^5\alpha_5 \\ x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & \frac{1}{2} + \frac{3}{2}x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 \\ \frac{3}{2}x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{1}{3} + \frac{1}{3}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 \\ \frac{x^4}{2}\alpha_4 & x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 & \frac{1}{4} + \frac{35}{4}x^8\alpha_8 \end{array} \right\| \end{array}$$

Hieraus ergibt sich:

$$(9) \quad \begin{cases} -\frac{A_1}{A_0} = 2x\alpha_1 - 2x^3\alpha_1\alpha_2 + x^5(2\alpha_1\alpha_2^2 - 2\alpha_2\alpha_3) \\ \quad + x^7(4\alpha_1\alpha_3^2 - 2\alpha_3\alpha_4 - 2\alpha_1\alpha_2^3 + 2\alpha_2^2\alpha_3) + \dots \\ \frac{A_2}{A_0} = -2x^2\alpha_2 + 4x^4\alpha_1\alpha_3 + x^6(6\alpha_2\alpha_4 - 4\alpha_1\alpha_2\alpha_3) \\ \quad + x^8(8\alpha_3\alpha_5 - 4\alpha_2\alpha_3^2 - 12\alpha_1\alpha_3\alpha_4 + 4\alpha_1\alpha_2^2\alpha_3) + \dots \\ -\frac{A_3}{A_0} = 2x^3\alpha_3 - 6x^5\alpha_1\alpha_4 + x^7(6\alpha_1\alpha_2\alpha_4 - 12\alpha_2\alpha_5) + \dots \\ \frac{A_4}{A_0} = 2x^4\alpha_4 - 8x^6\alpha_1\alpha_5 + x^8(8\alpha_1\alpha_2\alpha_5 - 20\alpha_2\alpha_6) + \dots \end{cases}$$

Zur numerischen Auswertung der Gleichung (9) ist es notwendig, für jeden einzelnen Fall aus (7) die α_n zu berechnen. Man erhält ($m = 2$ bedeutet 2 Zylinder usw.):

m	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$-\frac{1}{32}$
3	-1	$\frac{1}{3}$	0	$-\frac{1}{9}$	$\frac{1}{9}$
4	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$-\frac{7}{16}$	$\frac{7}{32}$
6	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{5}{12}$	$\frac{15}{8}$	$-\frac{151}{144}$	$-\frac{265}{288}$

Für den Fall zweier Kreiszyylinder ($m = 2$) wurde die Dirichletsche Aufgabe gelöst von F. J. W. Whipple.¹⁾ In der untenstehenden Tabelle sind die aus (9) erhaltenen Ladungswerte für verschiedene x mit den von Whipple exakt ermittelten verglichen worden. Hierbei bedeutet P die Ladung der voneinander am entferntesten gelegenen, Q die Ladung der einander am nächsten gelegenen Zylinderpunkte; P_w und Q_w sind die entsprechenden Werte Whipples. Die mittlere Ladung der Zylinder ist hierbei als Einheit benutzt. Wie man sieht, weicht die obige Näherung (9) im ungünstigsten Fall der sich berührenden Zylinder ($x = 1$) um etwa 6 Proz. vom exakten Ladungswerte ab. Bei dem für Wechselstromaufgaben wichtigen quadratischen Mittelwert der Ladung ist die Abweichung viel geringer.

$\frac{x}{2}$,0437	,0875	,132	,176	,223	,270	,320	,377	,453	,500
P	1,084	1,160	1,229	1,295	1,358	1,414	1,471	1,515	1,535	1,499
P_w	1,084	1,160	1,229	1,291	1,347	1,401	1,449	1,494	1,545	$\pi/2$
Q	,909	,810	,703	,593	,472	,354	,233	,019	-,005	-,063
Q_w	,909	,810	,703	,585	,466	,336	,205	,081	,002	,000

Die Konvergenz der Reihen (9) steht für jedes x von vornherein fest, da ja die Ladung und also auch ihre harmonische Komponenten stets (für jedes x) endlich sind. Es zeigt sich aber, daß bei steigendem m die x -Werte, für die aus den an-

1) F. J. W. Whipple, Proc. Roy. Soc. A. 96. S. 469. 1920.

geschriebenen Gliedern von (9) die Ladung noch mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden kann, immer kleiner werden. So zwar, daß z. B. für $m = 6$ die angeschriebenen Glieder (9) noch genügen bis etwa $x = 0,5 x_0$, bei $m = 4$ noch bis $x = 0,8 x_0$ mit x_0 der x -Wert bei berührenden Zylindern. Als zweiten Grenzfall wollen wir unendlich viele Zylinder in einer Ebene betrachten. Hier wird x unendlich klein, die α_n dagegen unendlich groß. Ihr Produkt bleibt aber endlich, z. B.

$$\lim_{m \rightarrow \infty} x^n \alpha_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\left(2 R \sin \frac{\pi}{m} i\right)^n} \cos n \frac{\pi}{2}$$

oder

$$\lim_{m \rightarrow \infty} x^n \alpha_n = y^n \beta_n.$$

wo

$$y = \frac{\alpha}{c}$$

(c Achsenabstand zweier Nachbarzylinder)

und

$$(7a) \quad \beta_{2n} = (-1)^n B_n \frac{(2\pi)^{2n}}{(2n)!}$$

mit B_n die Bernoullischen Zahlen:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30} \text{ usw.}$$

Sämtliche β mit ungeradem Index fallen also fort. Die Formeln (9) sind auch im vorliegenden Fall zu benutzen wenn man statt x liest y und statt α_k jetzt β_k . Das Fortfallen der ungeraden β bedeutet somit das Fortfallen aller ungerader Harmonischen, wie ja auch aus der Symmetrie der entstandenen Anordnung sofort einleuchtet. Die Gleichung (9) ist aber im vorliegenden Fall nur bis etwa $y = 0,25$ nützlich. Es zeigt sich, daß man eine für viel größere y (bis zur Berührung $y = 0,5$) ausreichende Näherung erhält mit den Formeln:

$$\frac{A_2}{A_3} = -\frac{2 y^2 \beta_2}{1 + 3 y^4 \beta_4}; \quad \frac{A_4}{A_0} = \frac{2 y^4 \beta_4}{1 + 3 y^4 \beta_4},$$

die sofort aus der Matrix (8) hervorgehen. Ich möchte erwähnen, daß die im vorliegenden Fall entstehende Matrix (8) mit derjenigen von S. Butterworth¹⁾ identisch ist, sobald man in der zuletzt genannten zum Fall sehr hoher Frequenz übergeht.

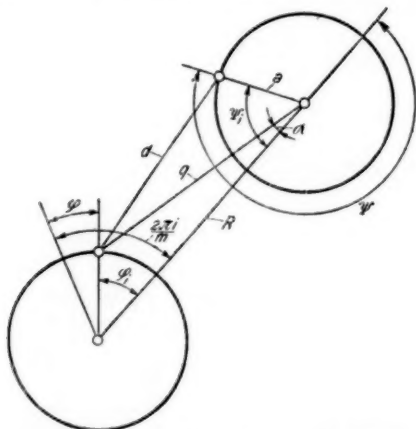
1) S. Butterworth, Proc. Roy. Soc. A. 107. S. 696. 1925.

4. m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder im Polygonzentrum

Wir werden bei der Behandlung dieser Aufgabe zwei Voraussetzungen machen:

- a) die *mittlere* Ladung aller Zylinder ist die gleiche,
- b) der Durchmesser aller Zylinder ist gleich.

Sie sind nicht etwa notwendig, sondern nur einer Anwendung, die von der vorliegenden Lösung gemacht werden wird, angepaßt. Wie die Formeln umzuändern sind, wenn



m Kreiszylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszylinder im Polygonzentrum

Fig. 2

keine der Voraussetzungen a , b erfüllt ist, ergibt sich im übrigen in einfacher Weise aus der Betrachtung ihres Aufbaus.

Grundlegend ist wieder die Fourierexpansion des Ausdrucks $\ln d$. Man hat hierbei den Fall, daß d sich auf zwei äußere Zylinder (kurz: Umfangszylinder) bezieht, zu unterscheiden vom Fall, daß d zwischen einem Umfangszylinder und dem Zentrumszylinder gemessen ist. Im ersteren Fall erhält man für $\ln d$ die Gleichung (3) im letzteren Fall dagegen (Fig. 2; Anhang)

$$(10) \left\{ \begin{aligned} \ln d &= \ln R - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n} \cos n \frac{2\pi i}{m} \cos n \varphi \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k} (-1)^k \cos k \psi \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \right. \\ &\quad \left. \cdot x^n \cos n \frac{2\pi i}{m} \cos n \varphi \right\}; \left(x = \frac{a}{R} \right). \end{aligned} \right.$$

Für die Ladung setzen wir an:
auf den Umfangszylindern:

$$A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos n \psi,$$

auf dem Zentrumszylinder:

$$A_0 + \sum_{l=1}^{\infty} A_{lm} \cos l m \varphi.$$

Es ist nämlich aus der Symmetrie der Anordnung klar, daß auf dem Zentrumszylinder nur Ladungsharmonische mit dem Index lm , ($l = 1, 2, 3 \dots$), wo m die Anzahl der Umfangszylinder bedeutet, auftreten werden.

Man muß im vorliegenden Fall, da es sich um zwei verschieden gelagerte Zylinderarten (Umfangs- bzw. Zentrumszylinder) handelt, die Integralgleichung (2) zweimal anwenden.

Die Anwendung auf den Zentrumszylinder ergibt:

$$(11) \left\{ \begin{aligned} \frac{P}{a\pi} &= 2m A_0 \ln R - m \sum_{k=1}^{\infty} B_k \frac{x^k}{k} (-1)^k; \\ 0 &= -\frac{A_{lm}}{lm} - 2A_0 \frac{x^{lm}}{l} - m \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^{lm+k}}{k} (-1)^k B_k \\ &\quad \cdot \frac{(lm+k-1)!}{(k-1)! (lm)!} \quad \text{mit } l = 1, 2, 3 \dots \end{aligned} \right.$$

Hierbei bedeutet P das Potential des Zentrumszylinders. Auf einen Umfangszylinder angewandt ergibt die Gleichung (2):

$$\frac{Q}{\pi a} = 2A_0 \ln R - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^{lm}}{lm} A_{lm} + 2A_0 \gamma - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k} x^k \alpha_k;$$

$$(12) \left\{ \begin{aligned} 0 &= -\frac{B_n}{n} - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^{n+l}}{n} (-1)^n A_{lm} \frac{(lm+n-1)!}{(n-1)!(lm)!} \\ &\quad - 2 \frac{A_0}{n} x^n (\alpha_n + (-1)^n) - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k} x^{k+n} \alpha_{n+k} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)!n!} \end{aligned} \right.$$

mit $n = 1, 2, 3 \dots$

Q das Potential des Umfangsyzinders und

$$\gamma = \sum_{i=1}^{m-1} \ln \left(2 R \sin \frac{i\pi}{m} \right),$$

während α_n sich aus Gleichung (7) ergibt.

Ein einfacher Weg zur Lösung liegt hier darin, daß man die Größen A_{lm} aus (11) und (12) eliminiert. Es entstehen die Gleichungen:

$$(13) \left\{ \begin{aligned} 0 &= A_0 \left\{ -2 \frac{x^n}{n} \alpha_n - 2 \frac{x^n}{n} (-1)^n + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{m x^{2lm+n}}{n} (-1)^n \right. \\ &\quad \cdot \frac{(lm+n-1)!}{(n-1)!(lm)!} \left. \right\} - \frac{B_n}{n} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{B_k}{k} x^k \left\{ x^n \alpha_{n+k} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!n!} \right. \\ &\quad \left. - m \sum_{l=1}^{\infty} \frac{x^{2lm+n}}{n} (-1)^{k+n} \frac{(lm+k-1)}{(k-1)!(lm-1)!} \cdot \frac{(lm+n-1)!}{(n-1)!(lm)!} \right\}; \end{aligned} \right.$$

mit
 $n = 1, 2, 3 \dots$

Aus den Gleichungen (13) lassen sich wieder, genau wie im Abschnitt (III), die Verhältnisse B_1/A_0 , B_2/A_0 usw. bestimmen, worauf A_m/A_0 usw. aus der Gleichung (11) folgen. Man kann die erwähnten Verhältnisse wieder in Reihen nach Potenzen von x entwickeln. Begnügt man sich hierbei etwa mit der p ten Potenz von x und ist

$$2m \geq p,$$

so ergibt sich aus (13), daß nur die Koeffizienten von A_0 gegenüber denen der Matrix (8) abgeändert sind. Die der Matrix (8) entsprechende Matrix lautet daher in dieser Näherung:

$$A_0 : (-B_1) : B_2 : (-B_3) : B_4 =$$

$$(14) \left\{ \begin{array}{ccccc} 2x\beta_1 & 1+x^2\alpha_2 & x^3\alpha_3 & x^4\alpha_4 & x^5\alpha_5 \\ x^2\beta_2 & x^3\alpha_3 & \frac{1}{2} + \frac{3}{2}x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 \\ \frac{2}{3}x^3\beta_3 & x^4\alpha_4 & 2x^5\alpha_5 & \frac{1}{3} + \frac{10}{3}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 \\ \frac{x^4}{2}\beta_4 & x^5\alpha_5 & \frac{5}{2}x^6\alpha_6 & 5x^7\alpha_7 & \frac{1}{4} + \frac{35}{4}x^8\alpha_8 \end{array} \right\}$$

mit $\beta_n = \alpha_n + (-1)^n$ und α_n gegeben durch (7).

Man erhält aus (14):

$$(15) \left\{ \begin{array}{l} -\frac{B_1}{A_0} = 2x\beta_1 - 2x^3\alpha_2\beta_1 + x^5(2\alpha_2^2\beta_1 - 2\alpha_3\beta_2) \\ \quad + x^7(4\alpha_3^2\beta_1 - 2\beta_3\alpha_4 + 2\alpha_2\alpha_3\beta_2 - 2\alpha_3^2\beta_1) + \dots \\ \frac{B_2}{A_0} = -2x^2\beta_2 + 4x^4\alpha_3\beta_1 + x^6(6\alpha_4\beta_2 - 4\alpha_2\alpha_3\beta_1) + \dots \\ -\frac{B_3}{A_0} = 2x^3\beta_3 - 6x^5\beta_1\alpha_4 + \dots \\ \frac{B_4}{A_0} = 2x^4\beta_4 + \dots \end{array} \right.$$

Die Ausrechnung ergibt, daß man etwa bei $m = 6$ aus (15) die ersten vier Harmonische in genügender Näherung erhält bis etwa $x = 0,25$, d. h. also, wenn der Achsenabstand zweier Nachbarzylinder gleich dem doppelten Zylinderdurchmesser ist.

5. m Kreiszyylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszyylinder, der das Polygon zentrisch umhüllt.¹⁾

Der Ausdruck für $\ln d$ fällt im vorliegenden Fall verschieden aus, je nachdem man den umhüllenden Zylinder und einen Polygonzylinder oder aber zwei Polygonzylinder ins Auge faßt. Für den zuletzt genannten Fall gilt wieder der Ausdruck (3). Im ersteren Fall dagegen erhält man (Fig. 3, Anhang):

$$(16) \left\{ \begin{array}{l} \ln d = \ln b - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{R}{b}\right)^k \frac{1}{k} \cos k i \frac{2\pi}{m} \cos k \psi \\ \quad \left\{ 1 + \sum_{n=1}^k \frac{k!}{(k-n)! n!} \left(\frac{a}{R}\right)^n \cos n \varphi \right\} . \end{array} \right.$$

1) Diese Aufgabe wurde von V. Fock (a. a. O.) in hoher Näherung gelöst für den Fall berührender Polygonzylinder.

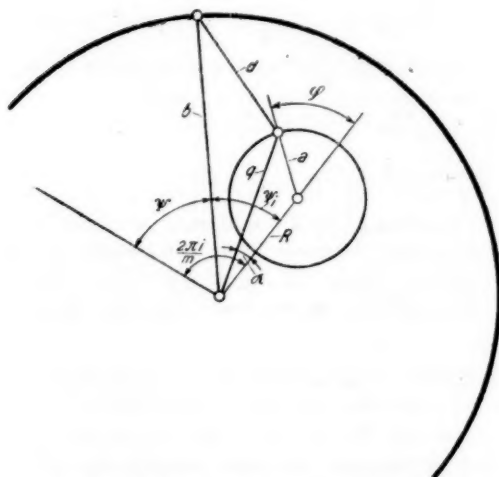
Wir setzen für die Ladung an:

Auf dem umhüllenden Zylinder:

$$B_0 + \sum_{l=1}^{\infty} B_{lm} \cos l m \psi,$$

auf einem Polygonzylinder:

$$A_0 + \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos n \varphi,$$



m Kreiszyylinder in den Ecken eines regelmäßigen Polygons und ein Kreiszyylinder, der das Polygon zentrisch umhüllt

Fig. 3

denn es ist wieder aus der Symmetrie der Fig. 3 ersichtlich, daß auf dem äußeren Zylinder nur die Harmonische $B_m \cos m \psi$, $B_{2m} \cos 2 m \psi$ usw. auftreten können.

Die Anwendung der Integralgleichung (2) auf den umhüllenden Zylinder ergibt:

$$\frac{P}{2\pi} = m a A_0 \ln b \quad (P = \text{Potential des äußeren Zylinders}).$$

$$(17) \quad \begin{cases} 0 = -b \frac{B_{lm}}{l^m} - m a \left(\frac{R}{b}\right)^{lm} \frac{1}{l^m} \\ \cdot \left\{ 2 A_0 + \sum_{n=1}^{lm} \frac{(lm)!}{(lm-n)! n!} \left(\frac{a}{R}\right)^n A_n \right\}; \quad l = 1, 2, 3 \dots \end{cases}$$

Durch Anwendung der Gleichung (2) auf einen Polygonzylinder erhält man:

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{Q}{\pi} = 2 b B_0 \ln b - b \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{R}{b}\right)^{lm} \frac{B_{lm}}{l^m} + 2 a A_0 \gamma \\ - a \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k} \left(\frac{a}{R}\right)^k \cdot \alpha_k; \end{cases}$$

$$(19) \quad \begin{cases} 0 = -\frac{A_n}{n} a - b \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{R}{b}\right)^{lm} \frac{B_{lm}}{l^m} \frac{(lm)!}{(lm-n)! n!} \left(\frac{a}{R}\right)^n \\ - 2 a \frac{A_0}{n} \left(\frac{a}{R}\right)^n \alpha_n - a \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_n}{n} \left(\frac{a}{R}\right)^{k+n} \alpha_{n+k} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!}; \\ n = 1, 2, 3 \dots, \end{cases}$$

mit Q das Potential eines Polygonzylinders und

$$\gamma = \sum_{i=1}^{n-1} \ln \left(2 R \sin \frac{\pi i}{n} \right),$$

während α_n aus Gleichung (7) folgt.

Durch Eliminieren von B_{lm} aus (17) und (19) entstehen die Gleichungen:

$$(20) \quad \begin{cases} 0 = 2 \frac{A_0}{n} \left(\frac{a}{R}\right)^n \alpha_n + \frac{A_n}{n} \\ - \sum_{l=1}^{\infty} \left(\frac{R}{b}\right)^{2lm} \left\{ 2 A_0 + \sum_{k=1}^{lm} \frac{(lm)!}{(lm-k)! k!} \left(\frac{a}{R}\right)^k A_k \right\} \frac{(lm)!}{l(lm-n)! n!} \left(\frac{a}{R}\right)^n \\ + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_n}{n} \left(\frac{a}{R}\right)^{k+n} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \alpha_{n+k}; \\ n = 1, 2, 3 \dots, \end{cases}$$

aus denen man wieder sofort die Verhältnisse A_1/A_0 , A_2/A_0 usw. berechnen kann. Die Verhältnisse B_m/B_0 , B_{2m}/B_0 usw. erhält man darauf aus (17) in Verbindung mit (18).

Ist etwa

$$\frac{R}{b} \leq \frac{a}{R} = x,$$

und bricht man bei der Potenzreihenentwicklung der Größen A_n/A_0 nach x mit der p ten Potenz ab, während weiterhin

$$2m \geq p$$

ist, so ist die aus (20) entstehende Matrix mit (8) in dieser Näherung *gleichlautend* und die Verhältnisse gehen aus (9) hervor. In dieser Näherung hat der umhüllende Zylinder auf die Ladungsverteilung der Polygonzylinder gemessen an ihrer mittleren Ladung *überhaupt keinen Einfluß*. Wegen der numerischen Brauchbarkeit der Gleichung (9) gilt auch in diesem Falle das bereits früher Gesagte.

6. Unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen

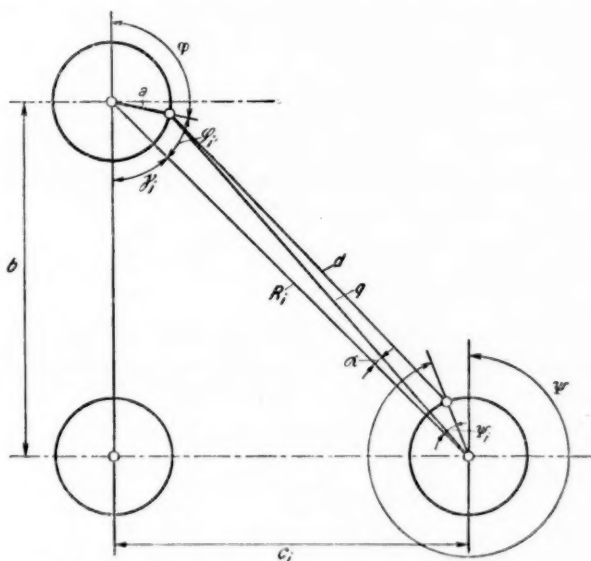
Auch in diesem Fall muß man den Ausdruck $\ln d$ einmal für zwei Zylinder derselben Ebene, das andere Mal für zwei zu verschiedenen Ebenen gehörigen Zylinder bilden. Im ersteren Fall ist der Ausdruck bereits aus Abschnitt III bekannt (zweiter Grenzfall). Im letzteren Fall ergibt sich (Fig. 4, Anhang):

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln d &= \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos n \gamma_i \cos n \varphi \\ &- \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \cos k \psi \left\{ \cos k \gamma_i + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)! n!} \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(\frac{a}{R_i} \right)^n (-1)^n \cos(k+n) \gamma_i \cos n \varphi \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wir setzen voraus, daß die Ladungen der Zylinder in den beiden Ebenen *entgegengesetzt* gleich sind. Dann erhält man durch Anwendung der Gleichung (2) auf einen der Zylinder:

$$\frac{P}{\pi a} = -2 A_0 \ln R_i + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos n \gamma_i A_n + \frac{P_1}{\pi a}.$$

$$(22) \left\{ \begin{aligned} 0 &= -\frac{A_n}{n} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k} \left(\frac{a}{R_i}\right)^{k+n} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!n!} (-1)^n \cos(k+n)\gamma_i \\ &+ 2A_0 \frac{(-1)^n}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n\gamma_i - \frac{2A_0}{n} \left(\frac{a}{c}\right)^n \beta_n - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{A_k}{k} \left(\frac{a}{c}\right)^{k+n} \\ &\cdot \beta_{k+n} \frac{(k+n-1)!}{(k-1)!n!} \text{ mit } n = 1, 2, 3 \dots \\ &(c = \text{Achsenabstand zweier Nachbarzylinder}). \end{aligned} \right.$$



Unendlich viele Kreiszylinder in zwei parallelen Ebenen

Fig. 4

Hierbei ist P das Potential des betreffenden Leiters, β_n gegeben durch Gleichung (7a), P_i durch Gl. (5), während nachträglich noch über den Index i summiert werden muß. Um sämtliche Leiter der zweiten Ebene in Betracht zu ziehen, ist diese Summe zu erstrecken von 1 bis ∞ , das Ergebnis zu verdoppeln und hierzu noch das Resultat für $i = 0$ zu addieren.

Hat man dies ausgeführt, so lassen sich die Verhältnisse aus (22) wieder genähert berechnen. Man erhält eine Matrix:

$$\left(x = \frac{a}{c}, \text{ vgl. Fig. 4} \right).$$

$$A_0 : (-A_1) : A_2 : (-A_3) : A_4 =$$

$$(23) \begin{vmatrix} 2x\alpha_{01} & 1+x^2\alpha_{11} & x^3\alpha_{21} & x^4\alpha_{31} & x^5\alpha_{41} \\ x^2\alpha_{02} & x^3\alpha_{12} & \frac{1}{2} + \frac{3}{2}x^4\alpha_{22} & 2x^5\alpha_{32} & \frac{5}{2}x^6\alpha_{42} \\ \frac{2}{3}x^3\alpha_{03} & x^4\alpha_{13} & 2x^5\alpha_{23} & \frac{1}{3} + \frac{1}{3}x^6\alpha_{33} & 5x^7\alpha_{43} \\ x^4\alpha_{04} & x^5\alpha_{14} & \frac{5}{2}x^6\alpha_{24} & 5x^7\alpha_{34} & \frac{1}{4} + \frac{3}{4}x^8\alpha_{44} \end{vmatrix}$$

aus der man berechnet:

$$(24) \begin{cases} -\frac{A_1}{A_0} = 2x\alpha_{01} - 2x^3\alpha_{01}\alpha_{11} + x^5(2\alpha_{01}\alpha_{11}^2 - 2\alpha_{02}\alpha_{21}) \\ \quad + x^7(4\alpha_{01}\alpha_{12}\alpha_{21} - 2\alpha_{03}\alpha_{31} - 2\alpha_{01}\alpha_{11}^3 + 2\alpha_{02}\alpha_{21}\alpha_{11}) + \dots \\ \frac{A_2}{A_0} = -2x^2\alpha_{02} + 4x^4\alpha_{12}\alpha_{01} + x^6(6\alpha_{02}\alpha_{22} - 4\alpha_{12}\alpha_{01}\alpha_{11}) + \dots \\ -\frac{A_3}{A_0} = 2x^3\alpha_{03} - 6x^5\alpha_{13}\alpha_{01} + \dots \\ \frac{A_4}{A_0} = 2x^4\alpha_{04} + \dots \end{cases}$$

Es handelt sich jetzt nur noch darum, die α_{ik} zu berechnen. Hierzu führen wir zunächst die oben angedeutete Summierung über den Index i der Gleichung (22) aus. Wir nennen:

$$(25) \begin{cases} \delta_k \left(\frac{a}{c} \right)^k = \left(\frac{a}{b} \right)^k + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \cos k \gamma_i \\ = \left(\frac{a}{b} \right)^k + 2 \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \sum_m \binom{k}{2m} \cos^{k-2m} \gamma_i \sin^{2m} \gamma_i (-1)^m, \end{cases}$$

wobei die zuletzt angeschriebene Summe bei geradem k zu nehmen ist von 0 bis $k/2$ und bei ungeradem k von 0 bis $2m = k-1$. Aus der Fig. 4 ergibt sich:

$$\left(\frac{a}{R_i} \right)^k = \left(\frac{a}{c} \right)^k \left(\frac{1}{i} \right)^k \sin^k \gamma_i;$$

$$\sin^{2k} \gamma_i = (1 + \cot^2 \gamma_i)^{-k} = \left(1 + \left(\frac{b}{i c} \right)^2 \right)^{-k},$$

und

$$\sin^k \gamma_i \cos^{k-2m} \gamma_i \sin^{2m} \gamma_i = \sin^{2k} \gamma_i \cot^{k-2m} \gamma_i.$$

Wenn man noch beachtet, daß es zulässig ist, in (25) die Summierungsfolge über m und i zu vertauschen, und sodann für $\cot \gamma_i$ seinen aus Fig. 4 folgenden Wert b/ic einsetzt, entsteht:

$$(26) \left\{ \begin{aligned} \delta_k \left(\frac{a}{c} \right)^k &= \left(\frac{a}{b} \right)^k + 2 \left(\frac{a}{c} \right)^k \sum_m (-1)^m \binom{k}{2m} \left(\frac{b}{c} \right)^{k-2m} \\ &\cdot \sum_{i=1}^{\infty} i^{2m-2k} \left(\frac{i^2}{i^2 + \left(\frac{b}{c} \right)^2} \right)^k, \end{aligned} \right.$$

wobei die obere Summengrenze für m die früher angegebene ist. Es handelt sich also zunächst darum, unendliche Reihen der Form:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^{2p}}{(i^2 + d^2)^q}; \quad (p \leq q-1)$$

zu summieren. Diese Summen lassen sich in der Tat geschlossen berechnen mit Hilfe der bekannten Formel¹⁾:

$$\frac{1}{d} + 2d \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\cos i \Theta}{d^2 + i^2} = \pi \frac{\operatorname{Coj} d(\pi - \Theta)}{\operatorname{Sin} d \pi} \quad (0 \leq \Theta \leq 2\pi),$$

die man nur genügend oft nach Θ und nach d zu differenzieren braucht (vgl. Anhang). Hierdurch kann man also einfach die δ_k nach (26) berechnen und erhält z. B.:

$$(27) \left\{ \begin{aligned} \delta_1 &= \frac{c}{b} + 2 \left\{ \frac{\pi}{2} \operatorname{Cotg} \frac{b}{c} \pi - \frac{1}{2} \frac{c}{b} \right\} \\ \delta_2 &= \left(\frac{c}{b} \right)^2 + 2 \left\{ \frac{\pi^2}{2} \operatorname{Cotg}^2 \frac{b}{c} \pi - \frac{\pi^2}{2} - \frac{c^2}{2b^2} \right\} \\ \delta_3 &= \left(\frac{c}{b} \right)^3 + 2 \left\{ \frac{\pi^3}{2} \operatorname{Cotg}^3 \frac{b}{c} \pi - \frac{\pi^3}{2} \operatorname{Cotg} \frac{b}{c} \pi - \frac{1}{2} \left(\frac{c}{b} \right)^3 \right\} \\ &\quad \text{usw.} \end{aligned} \right.$$

Es ergibt sich, daß für $c/b \rightarrow 0$ (unendlicher Abstand der parallelen Ebenen) alle δ verschwinden. Die Koeffizienten der Matrix (23) folgen nun aus folgendem Schema:

α_{01}	α_{11}	α_{21}	α_{31}	α_{41}
α_{02}	α_{12}	α_{22}	α_{32}	α_{42}
α_{03}	α_{13}	α_{23}	α_{33}	α_{43}
α_{04}	α_{14}	α_{24}	α_{34}	α_{44}

1) T. J. F.A. Bromwich, Infinite Series, S. 257.

ist gleichbedeutend mit:

$$\begin{array}{ccccc}
 \delta_1 & \beta_2 + \delta_2 & \delta_3 & \beta_4 + \delta_4 & \delta_5 \\
 \beta_2 - \delta_2 & -\delta_3 & \beta_4 - \delta_4 & -\delta_5 & \beta_6 - \delta_6 \\
 \delta_3 & \beta_4 + \delta_4 & \delta_5 & \beta_6 + \delta_6 & \delta_7 \\
 \beta_4 - \delta_4 & -\delta_5 & \beta_6 - \delta_6 & -\delta_7 & \beta_8 - \delta_8
 \end{array}$$

wobei die β durch (7a), die δ durch (26) und (27) gegeben sind. Mit Hilfe der Formel (24) kann man nun für kleine x (brauchbar bis etwa $x = \frac{1}{4}$, d. h. Achsenabstand zweier Nachbarzylinder gleich doppeltem Zylinderdurchmesser) die Ladungsharmonische ausrechnen für beliebigen Abstand der Parallelebenen. Für unendlich großen Abstand dieser Ebenen bleiben, nach dem, was oben über die δ_k gesagt wurde, nur die geraden Ladungsharmonische übrig, wie in diesem Fall aus der Symmetrie hervorgeht.

Nach Abschluß dieser Note wurde gefunden, daß man die behandelten Probleme durch eine kleine Änderung des oben angegebenen Verfahrens mit Hilfe der Integralgleichung erster Art *exakt* lösen kann. Die diesbezüglichen Rechnungen werde ich an anderer Stelle mitteilen.

Anhang

Die Ableitung der Formel (3) lautet kurz folgendermaßen:
Es ist

$$\begin{aligned}
 d^2 &= q^2 + a^2 - 2 a q \cos (\psi_i - \alpha) \\
 &= q^2 \left(1 + \left(\frac{a}{q} \right)^2 - 2 \frac{a}{q} \cos (\psi_i - \alpha) \right).
 \end{aligned}$$

Indem man links und rechts logarithmiert und den Logarithmus rechts **expandiert**, entsteht:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{q} \right)^k \frac{1}{k} \cos k(\psi_i - \alpha).$$

Aus der Fig. 1 ergibt sich aber:

$$\psi_i = \psi - \frac{\pi}{2m} (m + 2i).$$

Wir werden alle Glieder, die $\sin k\psi$ enthalten, weglassen dürfen, da diese später bei der Integration herausfallen.

Dann ist:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k \psi}{k} \left(\frac{a}{q} \right)^k \left\{ \cos k \alpha \cos \frac{k \pi}{2m} (m+2i) \right. \\ \left. - \sin k \alpha \sin \frac{k \pi}{2m} (m+2i) \right\} + \text{Sinusglieder in } \psi.$$

Nun gilt (Fig. 1):

$$q \cos \alpha = R_i - a \cos \varphi_i,$$

$$q \sin \alpha = a \sin \varphi_i.$$

Somit:

$$(\cos \alpha + j \sin \alpha) \frac{1}{q} = \frac{1}{q^2} (R_i + j a \sin \varphi_i - a \cos \varphi_i) \\ = \frac{1}{q^2} (R_i - a e^{-j \varphi_i}); \quad (j = \sqrt{-1})$$

und

$$q^2 = R_i^2 + a^2 - 2 R_i a \cos \varphi_i = R_i^2 \left\{ 1 + \left(\frac{a}{R_i} \right)^2 - \frac{a}{R_i} (e^{j \varphi_i} + e^{-j \varphi_i}) \right\},$$

woraus mit Hilfe des Moivreschen Satzes folgt:

$$\frac{\cos k \alpha + j \sin k \alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k} \left(1 - \frac{a}{R_i} e^{j \varphi_i} \right)^{-k}.$$

Durch Expansion nach dem Binomium entstehen die Formeln:

$$\frac{\cos k \alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos n \varphi_i \right\},$$

$$\frac{\sin k \alpha}{q^k} = \frac{1}{R_i^k} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \sin n \varphi_i.$$

Aus Fig. 1 folgt:

$$\varphi_i = \frac{\pi}{2m} (m+2i) - \varphi.$$

Man erhält also schließlich:

$$\ln d = \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos k \psi}{k} \left(\frac{a}{R_i} \right)^k \left\{ \cos \frac{k \pi}{2m} (m+2i) \right. \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \left(\cos \frac{\pi k}{2m} (m+2i) \cos \frac{\pi n}{2m} (m+2i) \right. \\ \left. \left. - \sin \frac{\pi k}{2m} (m+2i) \sin \frac{\pi n}{2m} (m+2i) \right) \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos n \varphi \right\}.$$

Setzt man noch für $\ln q$ seine Entwicklung:

$$\begin{aligned}\ln q &= \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos n \varphi_i \\ &= \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i} \right)^n \cos \frac{n\pi}{2m} (m+2i) \cos n \varphi\end{aligned}$$

ein, so entsteht die Formel (3) und liest man aus der Fig. 1 ab:

$$R_i = 2 R \sin \frac{\pi i}{m},$$

so erhält man auch noch die Ausdrücke (7) für α_k . Die Gleichung (10) kann folgendermaßen abgeleitet werden (Fig. 2). Aus der Symmetrie der Anordnung geht hervor, daß die Ladung auf allen Leitern nur Kosinusharmonische enthalten kann. Dementsprechend werden wir auch im Ausdruck für $\ln d$ nur Kosinusglieder in den Winkeln anschreiben und die Sinusglieder, da sie belanglos sind, fortlassen.

Es ist:

$$\psi_i = \psi - \pi; \quad \varphi_i = \frac{2\pi i}{m} - \varphi.$$

$$\begin{aligned}\ln d &= \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{q} \right)^k \frac{1}{k} \cos k (\alpha - \psi_i) \\ &= \ln q - \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R} \right)^k \frac{1}{k} (-1)^k \cos k \psi \\ &\quad \cdot \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n+k-1)!}{(k-1)! n!} \left(\frac{a}{R} \right)^n \cos \frac{2\pi i n}{m} \cos n \varphi \right\}; \\ \ln q &= \ln R - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R} \right)^n \frac{1}{n} \cos n \varphi_i \\ &= \ln R - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a}{R} \right)^n \frac{1}{n} \cos \frac{2\pi i n}{m} \cos n \varphi,\end{aligned}$$

woraus die Gleichung (10) folgt.

Die Gleichung 16 erhält man etwa auf folgendem Wege (Fig. 3).

Es ist:

$$d^2 = q^2 + b^2 - 2 q b \cos (\psi_i - \alpha),$$

also:

$$\ln d = \ln b - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{q}{b} \right)^k \cos k (\psi_i - \alpha),$$

Weiterhin gilt:

$$q \cos \alpha = R + a \cos \varphi,$$

$$q \sin \alpha = a \sin \varphi,$$

also:

$$q (\cos \alpha + j \sin \alpha) = R \left(1 + \frac{a}{R} e^{i\varphi} \right).$$

Nach Moivre entsteht:

$$q^k (\cos \alpha + j \sin \alpha)^k = q^k (\cos k \alpha + j \sin k \alpha) = R^k \left(1 + \frac{a}{R} e^{i\varphi} \right)^k,$$

woraus durch Expansion nach dem Binomialsatz folgt:

$$q^k \cos k \alpha = R^k \left\{ 1 + \sum_{n=1}^k \frac{k!}{(k-n)! n!} \left(\frac{a}{R} \right)^n \cos n \varphi \right\},$$

$$q^k \sin k \alpha = R^k \sum_{n=1}^k \frac{k!}{(k-n)! n!} \left(\frac{a}{R} \right)^n \sin n \varphi,$$

also:

$$\begin{aligned} \ln d = \ln b - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{R}{b} \right)^k & \left[\cos k \psi_i \right. \\ & \cdot \left\{ 1 + \sum_{n=1}^k \frac{k!}{(k-n)! n!} \left(\frac{a}{R} \right)^n \cos n \varphi \right\} + \sin k \psi_i \\ & \cdot \left. \left\{ \sum_{n=1}^k \frac{k!}{(k-n)! n!} \left(\frac{a}{R} \right)^n \sin n \varphi \right\} \right], \end{aligned}$$

oder bei Beschränkung auf Glieder mit $\cos n \varphi$ die Gleichung (16) im Text.

Die Ableitung der Gleichung (21) verläuft in Anschluß an Fig. 4 folgendermaßen:

Es ist:

$$\varphi_i = \pi - \gamma_i - \varphi,$$

$$\psi_i = \psi + \gamma_i.$$

Hierdurch erhält die in ψ_i und φ_i ausgedrückte Formel:

$$\ln d = \ln R_i - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{a}{R_i}\right)^n \cos n \varphi_i - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \left(\frac{a}{R_i}\right)^k \cos k(\psi_i - \alpha),$$

im vorliegenden Fall die Form der Gleichung (21), wobei nur Kosinustglieder in φ und ψ angeschrieben wurden, weil die Sinustglieder doch bei der Integration fortfallen (die Ladung hat nur Kosinusharmonische).

Die im Text erwähnte Summierung der Reihen

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^p}{(i^2 + d^2)_q}$$

verläuft in der nachfolgenden Weise. Es ist nach Bromwich:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\cos i \Theta}{i^2 + d^2} = \frac{1}{2d} \left\{ \pi \frac{\operatorname{Co} d(\pi - \Theta)}{\operatorname{Si} d \pi} \right\} - \frac{1}{2d^2} = F(\Theta, d).$$

Nun ist aber:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 + d^2} = F(0, d);$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + d^2)^2} = -\frac{1}{2d} \left(\frac{\partial F}{\partial d} \right)_{\Theta=0};$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^2}{(i^2 + d^2)^2} = - \left[\frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \left\{ -\frac{1}{2d} \frac{\partial F}{\partial d} \right\} \right]_{\Theta=0}$$

usw.

Hierdurch entstehen die Formeln:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2 + d^2} = \frac{\pi}{2d} \operatorname{Cotg} d \pi - \frac{1}{2d^2},$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + d^2)^2} &= \frac{\pi}{4d^3} \operatorname{Cotg} d \pi - \frac{\pi^2}{4d^2} \\ &+ \frac{\pi^2}{4d^2} \operatorname{Cotg}^2 d \pi - \frac{1}{2d^4}, \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^2}{(i^2 + d^2)^2} = \frac{\pi^2}{4} - \frac{\pi^2}{4} \operatorname{Cotg}^2 d \pi + \frac{\pi}{4d} \operatorname{Cotg} d \pi,$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(i^2 + d^2)^3} = \frac{3\pi}{16d^5} \operatorname{Cotg} d\pi + \frac{\pi^2}{16d^4} \operatorname{Sin}^{-2} d\pi$$

$$- \frac{\pi^2}{8d^4} + \frac{\pi^2}{8d^4} \operatorname{Cotg}^2 d\pi + \frac{\pi^3}{8d^3} \frac{\operatorname{Cotg} d\pi}{\operatorname{Sin}^2 d\pi} - \frac{1}{2d^6} \text{ usw.,}$$

woraus die drei im Text genannten δ -Werte hervorgehen.

In ähnlicher Weise erhält man die weiteren Ausdrücke.

Eindhoven, Juli 1928. Natuurk. Lab. der N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.

Anmerkung bei der Revision

E. Picard (Rend. Circ. math. Palermo Bd. 29, S. 93, 1910; Comptes rendus Bd. 148, S. 1563, S. 1707, 1909) hat zuerst auf die Möglichkeit hingewiesen, die Dirichletsche Aufgabe mittels einer Integralgleichung erster Art zu lösen.

(Eingegangen am 7. August 1928.)

3. Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen; von Reinhold Viehl

§ 1. Einleitung

Die Vorstellung der Emission von Glühelctronen als Verdampfungsvorgang ermöglicht — wenn auch mit einigen Modifikationen — die Anwendung der Gesetze aus der Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie auf dieses Gebiet und hat sich in der Aufklärung dieser Erscheinung und der damit zusammenhängenden Fragen als sehr wertvoll erwiesen. Es dürfte somit erlaubt sein, die bei der Absorption von Elektronen — wenigstens der von geringer Geschwindigkeit — frei werdende Wärme als Kondensationswärme zu bezeichnen. Eine Methode zu ihrer Messung und der Betrag, der sich hierfür bei dem Eintritt der Elektronen in Nickel ergibt, ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Sie stellt das Gegenstück dar zu der zuerst von Wehnelt und F. Jentzsch¹⁾ unternommenen Untersuchung über den Abkühlungseffekt.

§ 2. Die Messungen von Richardson

Die ersten Versuche zur Bestimmung der Kondensationswärme unternahm bereits im Jahre 1910 O. W. Richardson.²⁾ Die aus einem Osmiumfaden emittierten Elektronen ließ er in eine Platin- oder in eine andere Metallfolie einfallen, die in Form eines Rostes auf Glasträger aufgewickelt und als Zweig einer Wheatstoneschen Brückenordnung geschaltet war. Der in der Widerstandserhöhung sich anzeigende Wärmeeffekt war auf die Eintrittsarbeit und die Abgabe der von dem beschleunigenden Feld zwischen der Glühkathode und dem Platin-

1) A. Wehnelt und F. Jentzsch, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 10. S. 610. 1908; Ann. d. Phys. 28. S. 557. 1908.

2) O. W. Richardson, Phil. Mag. 20. S. 173. 1910; 22. S. 263. 1912.

roste aufgenommenen Energie zurückzuführen. Da Richardson Sättigungsströme benutzte, durfte er annehmen, daß die Zahl der austretenden Elektronen an allen Stellen des Glühdrahtes dieselbe ist, und er bestimmte darum die gesamte kinetische Energie durch das zwischen dem Empfänger und der Mitte des Glühdrahtes angelegte Feld.

Die Anwendung dieser einfachen Methode ermöglichte sich nur darum, weil die Sättigungsströme bei sehr geringen Spannungen (8—14 Volt) zu erreichen waren. Das war aber nur möglich, weil die Messungen in einem Vakuum vorgenommen wurden, das der Ausbildung geringer Sättigungsspannungen sehr günstig ist. Es betrug $2 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg-Druck. Dies mindere Vakuum ist natürlich infolge auftretender Stoßionisation eine bedeutsame Fehlerquelle, denn die im Strom mitgemessenen positiven Ionen tragen zum Wärmeeffekt nichts bei und die negativen Ionen und am Stoß beteiligten Elektronen brauchen keineswegs die der angelegten Spannung entsprechende Geschwindigkeit zu haben.

Der Hauptfehler in den Richardsonschen Messungen dürfte jedoch in der Außerachtlassung des Kontaktpotentials liegen, was dahin geführt hat, daß statt des scheinbar gemessenen Eintrittspotentials bei dem Empfänger in Wahrheit das Austrittspotential des emittierenden Körpers gemessen worden ist, wie das später Richardson auch selbst ausgeführt hat.¹⁾

§ 3. Methodisches

Von der Kenntnis des mit den Versuchsbedingungen z. B. dem Zustand der Entgasung stark variierenden Kontaktpotentials, das nach den bekannten Austrittsarbeiten bis 4 Volt betragen kann, befreit die benutzte Methode, weil die Geschwindigkeit der in das Metall eintretenden Elektronen mittels magnetischer Ablenkung bestimmt wurde. Diese Geschwindigkeit ist natürlich für die einzelnen Elektronen verschieden, weil diese beim Austritt aus dem Glühfaden Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen und weil ferner das durchlaufene beschleunigende Feld infolge des Potentialabfalles auf

1) O. W. Richardson, *Emission of Electricity from hot bodies*, II. Edit. p. 191.

dem Glühdraht verschieden ist. Von der Ermittlung der so bedingten Geschwindigkeitsverteilung handelt § 6.

Die in dem Empfänger — einem Metallblock — frei werdende Wärme entspricht der Energiedifferenz der Elektronen außerhalb und innerhalb des Metalls. Dabei wollen wir als Kondensationswärme diejenige Energieabgabe bezeichnen, die dann stattfindet, wenn die vor dem Empfänger sich befindenden Elektronen erstens kein beschleunigendes Feld durchlaufen, zweitens keine potentielle Energie besitzen und drittens eine dem Empfänger gleiche Temperatur haben. Gegenüber dieser Kondensationswärme werden die von der Wärmebewegung herrührende kinetische Energie und erst recht die auf der endlichen Konzentration des Elektronendampfes beruhende potentielle Energie klein sein.

Betrachtet man den Elektronendampf als ideales Gas, so würde der Verlust an thermischer Energie $\frac{3}{2} kT$ betragen. Da aber bei unserer Anordnung die eine Komponente bereits in der Geschwindigkeitsmessung enthalten ist, bleibt für die in Abzug zu bringende thermische Energie kT , was bei einer Temperaturdifferenz des Glühfadens gegenüber dem Empfänger von etwa 600° — in Volt ausgedrückt — 0,05 ausmacht.

Über den Betrag der in der endlichen Konzentration enthaltenen potentiellen Energie wird sich eine Aussage machen lassen, sobald bekannt ist, inwieweit die Betrachtung des Elektronengases als ideales Gas berechtigt erscheint. Setzt man hierfür nach Schottky als Bedingung an, daß die wärme-kinetische Energie eines Elektrons groß sein soll gegenüber der potentiellen Energie, die es besitzt, wenn es einem anderen Elektron auf eine der betreffenden Konzentration entsprechende Entfernung genähert wird, so ergibt sich bei den hier vorliegenden Konzentrationen, daß $\frac{3}{2} kT$ ungefähr 1000 mal so groß ist wie e^2/a , daß also der Betrag der potentiellen Energie weit außerhalb unserer Meßgenauigkeit liegt.

Die direkte Geschwindigkeitsmessung der Elektronen mittels magnetischer Ablenkung gestattet ohne weiteres, die Frage zu beantworten, wie sich die Kondensationswärme ändern würde, wenn das Metall, in welches die Elektronen einfallen, mit einer anderen Metallfolie überzogen wird. Schließt man aus dem angelegten beschleunigenden Feld auf die Geschwindig-

keit der einfallenden Elektronen, so wird sich der Wärmeeffekt ebenso groß wie bei der ersten Anordnung ergeben. Bedeutet nämlich V das angelegte Potential, φ_2 das Eintrittspotential des Empfängermetalls, φ_F das des Folienmetalls und $V_{1,2}$ bzw. $V_{1,F}$ das Kontaktpotential, so ist im ersten Fall (ohne Metallfolie) der Wärmeeffekt $W_I = e(V + \varphi_2 + V_{1,2})$, im zweiten Fall (mit Metallfolie) $W_{II} = e(V + \varphi_F + V_{1,F})$. Nun ist aber, wie zuerst Debye gezeigt hat,

$$(1) \quad V_{1,2} = \varphi_1 - \varphi_2 \quad \text{bzw.} \quad V_{1,F} = \varphi_1 - \varphi_F.$$

Setzt man diese Beziehungen in die entsprechenden Gleichungen für die Wärmeeffekte ein, so findet man

$$(2) \quad W_I = W_{II} = e(V + \varphi_1).$$

Das Eintrittspotential hebt sich also heraus, und da das Austrittspotential in beiden Fällen das gleiche geblieben ist, so ändert sich nichts. Die durch die Änderung der Eintrittspotentiale zu erwartende Verschiedenheit im Wärmeeffekt wird eben aufgehoben durch die von den veränderten Kontaktpotentialen her bedingte Verschiedenheit in der Geschwindigkeit der Elektronen. Diese Überlegungen stellte, wie vorhin erwähnt, bereits Richardson an. Mißt man aber die Geschwindigkeit der Elektronen absolut mittels magnetischer Ablenkung, also mit Berücksichtigung des Kontaktpotentials, so werden die beiden Wärmeeffekte voneinander verschieden sein und zwar bis auf Größen von der Ordnung des Peltier-effekts um den Betrag des Kontaktpotentials zwischen dem Metall und der Folie. Denn in der magnetischen Ablenkung haben wir das Mittel, das angelegte Potential so zu bestimmen, daß in Berücksichtigung des veränderten Kontaktpotentials die Elektronen in beiden Fällen vor dem Eintritt die gleiche Geschwindigkeit haben. Das wird dann eintreffen, wenn der Bahnradius in beiden Fällen der gleiche ist. Diese Elektronen von gleicher kinetischer Energie durchlaufen nun einmal das Eintrittspotential φ_2 , das andere Mal φ_F und bedingen dadurch den Unterschied in den Wärmeeffekten. Da nun aber $\varphi_2 - \varphi_F = V_{2,F}$ ist, so ist diese unterschiedliche Differenz proportional dem Kontaktpotential: Empfängermetall-Folienmetall. — Die Geschwindigkeitsmessung der Elektronen mittels magnetischer Ablenkung gibt also zugleich eine Methode zur

Messung des Kontaktpotentials. Bei der bisherigen Genauigkeit in der Ermittlung glühelektrischer Konstanten kann der

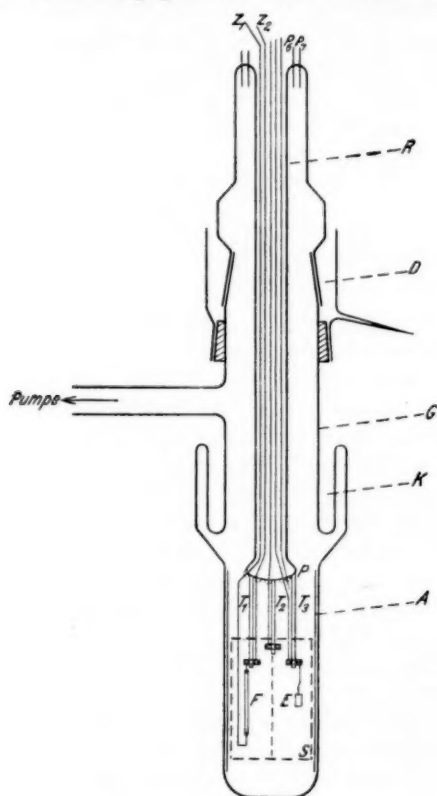


Fig. 1

Peltiereffekt praktisch vernachlässigt werden, da er z. B. bei Kupfer-Nickel bei 30°C 1,6 Millical pro Coul., was etwa 6 Millivolt entspricht, beträgt.

§ 4. Apparatur und Schaltung

Die in Fig. 1 im Längsschnitt dargestellte Apparatur ist im Prinzip eine Kombination von Elektronenröhre und Vakuum-

calorimeter. Sie bestand aus einem Glaszylinder G , der oben in einen Innenschliff auslief und seitlich ein Ansatzrohr hatte, durch das die Evakuierung erfolgte. Der untere Teil des Zylinders konnte in ein Dewargefäß gesetzt werden. Geschlossen wurde der Zylinder mit einem aufsetzbaren Außenschliff. Der Schliff wurde fettfrei mit einer Quecksilberdichtung D luftdicht abgeschlossen. Unter ihm befand sich zur Kondensation der Quecksilberdämpfe ein Kühlring K für die Aufnahme von flüssigem Sauerstoff.

Der Außenschliff bog oben zu einem tief in den Zylinder hineinragenden Rohr R um, das unten 5 Platineinschmelzungen P besaß und an 3 Glaträgern T die eigentliche Apparatur hielt. Die beiden äußeren T_1 und T_2 dienten zur Befestigung des Glühdrahtes F und des Empfängers E . Der mittlere trug den Schirm S . Er bestand aus zwei

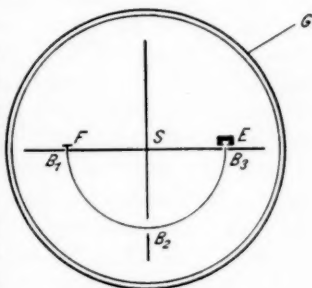


Fig. 2

in den Längsachsen senkrecht aufeinanderstehenden Metallrechtecken aus im Vakuum geschmolzenem Nickel, so daß der Zylinderraum in vier voneinander getrennte Quadrantenräume aufgeteilt wurde (vgl. Querschnitt in Fig. 2).

In dem einen befand sich der Glühfaden F , in einem anstoßenden der Empfänger E , so daß dieser vor jeder Strahlung geschützt war und nur von den durch die vor ihm liegende Blende B_3 kommenden Elektronen erreicht werden konnte. Außer dem den Glühfaden und Empfänger trennenden Flügel besaßen die drei anderen schlitzförmige Blenden für den Austritt (B_1) und die Durchleitung der abgelenkten Elektronen.

Der Glühfaden bestand aus einem 0,3 bis 0,4 mm starken Platindraht, der zu einem etwa 1 mm breiten Band ausgehämmert und auf der einen Seite mit einem Gemisch von CaO und Cs_2O überzogen wurde. Für den Heizstrom, der einer Akkumulatorenbatterie von 6 Volt entnommen wurde, dienten die starken Kupferzuleitungen Z_1 und Z_2 .

Der Empfänger war ein Metallblock, der an einem feinen Träger aus gleichem Material mit einer Schelle an dem Glas-träger T_3 befestigt war. Seine Wärmekapazität durfte, um eine möglichst große Temperaturerhöhung durch die Absorption zu erhalten, nicht zu groß gewählt werden, aber andererseits auch nicht zu klein, weil dann die Kapazität des an seiner Rückseite angelöteten Thermoelements nicht vernachlässigt werden konnte.

Um den durch Sekundäremission auftretenden Fehler, der eine zu große Kondensationswärme vorgetäuscht hätte, zu vermeiden, wurde der Empfängerblock in besonderer Weise ausgearbeitet. Es wurde rechteckig bis zu etwa 4 mm Tiefe ausgefräst und oben durch eine Decke mit einem Schlitz im Ausmaß der davorliegenden Blende abgeschlossen, so daß er im Prinzip einen Faradaykäfig darstellte. Dieses Verfahren war in der Anwendung einfacher als etwa ein die Sekundärelektronen zurückhaltendes Gegenfeld, weil der zwischen Blende und Block bestehende Zwischenraum sehr klein sein mußte und eben auch nur ausreichte, durch Erschütterungen mögliche Kontakte zu vermeiden.

Das Thermoelement bestand aus einem 0,01 mm starken Kupfer- und einem 0,03 mm starken Konstantandraht und war durch die Einschmelzungen P_6 und P_7 oberhalb des Schliffs hinausgeführt. Die Drähte, vornehmlich der Kupferdraht, mußten so dünn gewählt werden, um eine Temperaturherabsetzung der Lötstelle durch Wärmeableitung zu vermeiden. Die an den Platineinschmelzungen beiderseits befindlichen Lötstellen wurden durch Umwicklungen der Einschmelzstelle mit Watte und Kupferblech sorgfältig gegen die Ausbildung von Temperaturdifferenzen geschützt. Die zweite Lötstelle befand sich an einer verhältnismäßig großen Kupferkapazität, die in ein Dewargefäß mit schmelzendem Eis versenkt war.

Das Element lieferte zwischen 0 und 100° C eine EMK. von 4,17 Millivolt. Interpoliert man unter Zugrundelegung der im Landolt-Börnstein für diesen Temperaturbereich gegebenen Funktion $E = f(t)$, so findet man, daß um 60° C herum mit einer EMK. von 40,1 Mikrovolt pro Grad zu rechnen ist.

Der Schirm und ein in den Glaszylinder hineingelassener Kupferblechzylinder *A*, der zugleich als Strahlungsschutz, Wärmekapazität und zur Ableitung der Streuelekttronen diente, waren geerdet. Die eine Heizfadenzuleitung erhielt ein nega-

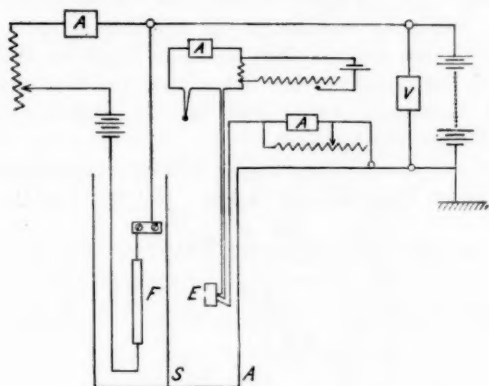


Fig. 3

tives Potential, und der Empfänger wurde über das Ampere-meter geerdet. Das Thermoelement lag in einer Kompensationsschaltung. Die Schaltungsskizze zeigt Fig. 3.

§ 5. Magnetische Ablenkung der Elektronen

Zur Ermittlung der kinetischen Energie der Elektronen bedarf es einer genaueren Kenntnis des ablenkenden Feldes. Die Ablenkung erfolgte mittels einer coaxial über die Glasapparatur gesetzten Spule, mit der sich gleichzeitig der Vorteil eines vorzüglichen Wärmeschutzes verband. Die Spule bestand aus Wicklungen von 1 mm starkem, isoliertem Kupferdraht auf einem Zinkblechzylinder. Sie war 79,8 cm lang und hatte einen Durchmesser von $2R = 14,15$ cm. Die Windungszahl war $n = 4,02$. Die Ablenkung erfolgte in einer zur Spulenendfläche parallelen Ebene im Abstände $d = 13$ cm.

Die Feldstärke im Mittelpunkt dieser Fläche ergibt sich nach der bekannten Formel:

$$2\pi nJ \left\{ d \cdot (R^2 + d^2)^{-1/2} + (l-d) \left(R^2 + (l-d)^2 \right)^{-1/2} \right\}$$

zu 47,303 J. Da die der Messung unterworfenen Elektronen einen zur Achse senkrechten und konzentrischen Kreis mit dem Radius $r = 2 \pm 0,1$ cm beschreiben, mußte die Abweichung der Feldstärke in diesem Ring von der Achsenfeldstärke festgestellt werden. Es handelte sich also darum, die Feldstärke in einem Punkt zu bestimmen, der von der Achse a cm entfernt ist. Diese Aufgabe läßt sich nur durch ein Näherungsverfahren lösen, indem die Feldstärke als Potenzreihe von $a = a/R$ dargestellt wird. Das ist im folgenden bis zur zweiten Potenz durchgeführt.

Die von einem Kreisring herrührende Komponente der Feldstärke in Richtung der Z-Achse ist (vgl. Fig. 4):

$$(3) \quad \mathfrak{H}_z = \int \frac{\sin \psi}{\varrho^3} \cos \zeta \cdot ds.$$

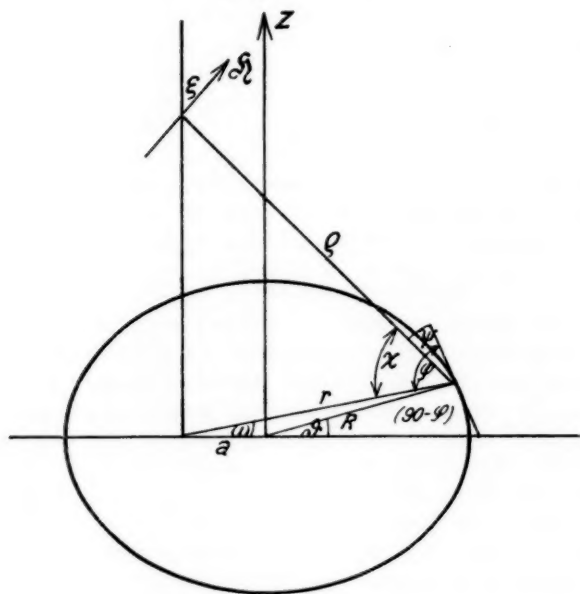


Fig. 4

Drückt man ϱ , ds , ψ und ζ (die beiden letzten Variablen aus dem in Fig. 5 dargestellten sphärischen Dreieck), durch ϑ

aus, und setzt man für

$$\frac{1}{1 + \frac{Z^2}{R^2}} = w$$

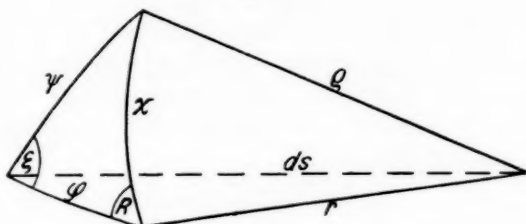


Fig. 5

und für $a/R = \alpha$ (α eine kleine Größe, die von der dritten Potenz an vernachlässigt wird), so ergibt sich:

$$(4) \quad \frac{R^2}{\vartheta^2} = w \left[1 - 2w \cos \vartheta \cdot \alpha + w(4w \cos^2 \vartheta - 1)\alpha^2 \right];$$

$$(5) \quad \sin \psi = 1 - \frac{1}{2} w \alpha^2 \sin^2 \vartheta;$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \cos \zeta &= \sqrt{w} \left(1 + \cos \vartheta \frac{Z^2}{R^2} w \cdot \alpha - \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta \frac{Z^2}{R^2} w \cdot \alpha^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta \frac{Z^4}{R^4} w^2 \alpha^2 \right); \end{aligned} \right.$$

$$(7) \quad ds = R \cdot d\vartheta.$$

Die Gleichungen (4), (5), (6) und (7) in (3) eingesetzt und über ϑ von 0 bis 2π integriert, führt zu der von einer Windung hervorgerufenen Feldstärke:

$$(8) \quad \oint_z = \frac{w^{1/2}}{R} \left\{ 2\pi - \left[\frac{5}{2} \pi w + \pi w^2 \left(-4 + \frac{7}{2} \frac{Z^2}{R^2} \right) \right] \alpha^2 \right\}.$$

Liegt der Aufpunkt in der Endfläche einer l cm langen Spule, so ergibt sich die Feldstärke durch Integration über Z von 0 bis l . Zum Zwecke dieser Integration schreibe ich die letzte Gleichung (8) in folgender Form:

$$\begin{aligned} \oint_z &= 2 \frac{\pi}{R} \int_0^l \frac{dz}{\left(1 + \frac{Z^2}{R^2}\right)^{1/2}} - \frac{5}{2} \frac{\pi}{R} \alpha^2 \int_0^l \frac{dz}{\left(1 + \frac{Z^2}{R^2}\right)^{1/2}} \\ &\quad + 4 \frac{\pi}{R} \alpha^2 \int_0^l \frac{dz}{\left(1 + \frac{Z^2}{R^2}\right)^{1/2}} - \frac{7}{2} \frac{\pi}{R} \alpha^2 \int_0^l \frac{\frac{Z^2}{R^2}}{\left(1 + \frac{Z^2}{R^2}\right)^{1/2}} dz. \end{aligned}$$

Wird die Integration ausgeführt und dabei beachtet, daß das letzte Integral sich auf das zweite und dritte zurückführen läßt, so ergibt sich als Endresultat:

$$(9) \quad \mathfrak{H}_z = \frac{2\pi l \sqrt{w}}{R} \left[1 + \frac{a^2}{10} \left(1 + \frac{32}{3} w + \frac{15}{2} w^2 \right) \right].$$

Beachtlich erscheint, daß der Faktor des Korrektionsgliedes in der ersten Potenz verschwindet und erst die zweite Potenz des Korrektionsgliedes auftritt. Für $a = 0$ ergibt sich der bekannte Ausdruck:

$$\mathfrak{H} = 2\pi \frac{l}{\sqrt{l^2 + R^2}}.$$

Eine willkommene Nachprüfung der Formel erlaubten Messungen, die an den von mir benutzten Spulen von S. Simon ausgeführt worden sind. Simon benutzte die Spulen bei einer auf Veranlassung von W. Kaufmann vorgenommenen Untersuchung über den e/m -Wert.¹⁾ Wendet man die oben angegebene Formel auf diese Messungen an, so ergibt sich eine Übereinstimmung der Werte bis auf 0,3 Proz. Bei dem Vergleich muß man sich auf Aufpunkte beschränken, die nicht weiter als $R/2$ von der Achse entfernt sind. Bei weiter entfernt gelegenen Aufpunkten tritt das in der Rechnung der Komplikation wegen unterdrückte a^3 -Glied so stark hervor, daß es gegen das a^2 -Glied nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Wendet man die Formel (9) in unserem Falle an und bedenkt, daß die Feldstärke in der Ablenkungsebene sich additiv aus der Feldstärke in den Endflächen der beiden 13 und 62 cm langen Spulen zusammensetzt, so ergibt sich:

$$\mathfrak{H} = 25,258[0,8783(1 + 0,38308a^2) + 0,99445(1 + 0,11193a^2)].$$

Für $a = 2$ cm, a^2 also 0,0799, folgt somit $\mathfrak{H} = 48,20$ J.

§ 6. Ermittlung der vom beschleunigenden Feld herrührenden Energie

Sind die Blendenöffnungen, durch die die abgelenkten Elektronen gehen, so gewählt, daß der Radius der Ablenkungsbahn eindeutig bestimmt ist, so können bei einem bestimmten Feld nur Elektronen einer ganz bestimmten Geschwindigkeit

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 69. S. 589. 1899.

zum Empfänger gelangen. Tatsächlich mußte mit endlichen Blendenöffnungen gearbeitet werden, um ausreichende Elektronenströme herüber zu bekommen. Das hat zur Folge, daß bei einem bestimmten, das Feld erregenden Spulenstrom Elektronen verschiedener Geschwindigkeit den Empfänger erreichen, nämlich alle die, deren Geschwindigkeit in dem Bereich liegt, der durch die möglichen Bahnradien gegeben ist.

Bei der Versuchsreihe, die hier einer besonderen Betrachtung unterworfen werden soll, waren die Öffnungen so gewählt, daß sie in B_1 1 mm und in B_3 3 mm (Fig. 2) breit waren. Der Schlitz in der Blende B_2 war so breit, daß eine weitere Ausblendung nicht erfolgte, wie überhaupt B_2 durch die Aufteilung der Versuchszelle in einzelne Kammern lediglich für saubere Verhältnisse sorgen sollte. Der kleinste mögliche Bahnradius war also 19 mm, der größte 21 mm. Die bei diesen Grenzzuständen bei einem bestimmten Magnetfeld möglichen Voltgeschwindigkeiten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Spulenstrom in Amp.	Elektronengeschwindigkeit in Volt bei einem Bahnradius von $r =$		
	1,9	2,0	2,1
1,9	26,6	29,5	32,6
2,0	29,4	32,8	36,2
2,1	32,5	36,1	40,0
2,2	35,8	39,6	43,8
2,3	39,2	43,2	47,8
2,4	42,6	47,2	52,3
2,5	46,6	51,2	56,8
2,6	50,1	55,3	61,7
2,7	54,2	59,8	66,3

Steigt ganz allgemein die Güte der Methode bei Verwendung langsamer und langsamster Kathodenstrahlen, so zeigt sich auch hier der Vorteil ihrer Verwendung, indem bei langsameren Strahlen der Geschwindigkeitsbereich kleiner ist als bei weniger langsamen. Da der Elektronenstrom mit $V^{1/2}$ wächst, während der Geschwindigkeitsbereich linear mit V zunimmt, wird sich eine aus dem Experiment ergebende günstigste Anodenspannung darbieten. Als günstigste Spannung wurden bei stets verfolgter Tendenz, zu langsameren Elektronen zu

gelangen, Werte um 50 Volt herum gefunden. Konnte die beschleunigende Spannung schon nicht weiter herabgesetzt werden, so mußte versucht werden, die damit verminderte Güte der Methode möglichst weitgehend wettzumachen durch eine besonders sorgfältige Bestimmung der kinetischen Energie.

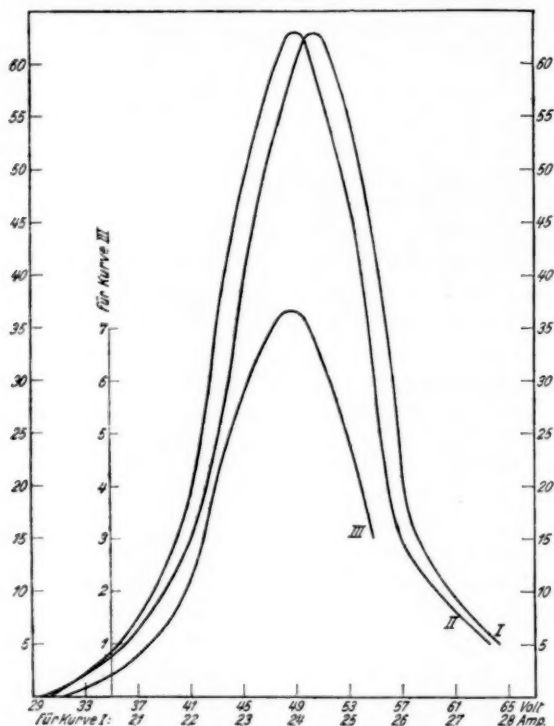


Fig. 6

Nimmt man die den Empfänger erreichenden Elektronenströme als Funktion des Spulenstromes auf, so ergibt sich Kurve I, Fig. 6. Überträgt man die Messungen mittels der Tabelle für $r = 2$ von den gemessenen Spulenströmen auf die daraus berechneten, $r = 2$ zugehörigen Voltgeschwindigkeiten, die wir im folgenden stets als mittlere Voltgeschwindigkeiten

bezeichnen wollen, so findet man Kurve II, Fig. 6. Das Maximum des Elektronenstromes stellte sich ein bei 49 Volt. Die angelegte Spannung betrug 51,6 Volt.

Es sei bemerkt, daß man in der Aufnahme dieses Maximums der Kurve ein geeignetes Mittel besitzt, um die gerade vorhandene Kontaktpotentialdifferenz festzustellen, sofern nur dafür gesorgt wird, daß der Kathodenstrahl scharf ausgeblendet und das angelegte Potential zwischen dem Empfänger und der betreffenden emittierenden Stelle des Glühfadens bekannt ist. Auf diese Weise dürften sich die EMK.-Kräfte ohne Schwierigkeiten bis auf $\frac{1}{100}$ Volt angeben lassen.

Die in der Kurve aufgenommenen Funktionswerte $F(x)$ sind infolge der gewissermaßen integrierenden Eigenschaft des den Elektronenstrom messenden Amperemeters Integrale über einen bestimmten Geschwindigkeitsbereich, und es besteht nun die Aufgabe, aus diesem gemessenen $F(x)$ und der bekannten Intervallbreite a die wahre Geschwindigkeitsverteilung zu ermitteln.

Es ist dies eine Aufgabe, wie sie in entsprechender Weise bei der optischen Spektralzerlegung besteht, wo es sich auch darum handelt, aus dem gemessenen unreinen Spektrum durch Rechnung zu dem ideal reinen Spektrum zu gelangen. Denn auch hier stellen wegen der endlichen Spaltbreite die gemessenen Funktionen Integrale über bestimmte Wellenbereiche dar, und es muß eine Art von Differentiation vorgenommen werden, um die gesuchte Funktion zu ermitteln. Diese Aufgabe hat C. Runge¹⁾ gelöst, und seine Lösung ist von F. Paschen²⁾ u. a. mit bestem Erfolg angewandt worden. Den Hinweis auf diese Arbeiten verdanke ich Hrn. Professor Hettner.

C. Runge gibt zur Darstellung von $f(x)$ durch $F(x)$ und a folgende Reihe an:

$$f(x) = \frac{2}{a} \left\{ \frac{F(x)}{2!} - \frac{1}{4!} \Delta^2 F(x) + \frac{(2!)^2}{6!} \Delta^4 F(x) - \frac{(3!)^2}{8!} \Delta^6 F(x) \right. \\ \left. + \frac{(4!)^2}{10!} \Delta^8 F(x) + \dots (-1)^n \frac{(n!)^2}{(2n+2)!} \Delta^{2n} F(x) \right\}.$$

1) C. Runge, Ztschr. f. Math. u. Phys. 42. S. 205. 1897.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 60. S. 712. 1897.

Hier bedeuten:

$$\begin{aligned}\Delta^2 F(x) &= \{ F(x+a) - F(x) \} - \{ F(x) - F(x-a) \}; \\ \Delta^4 F(x) &= \{ \Delta^2 F(x+a) - \Delta^2 F(x) \} - \{ \Delta^2 F(x) - \Delta^2 F(x-a) \}; \\ \Delta^{2n} F(x) &= \{ \Delta^{2(n-1)} F(x+a) - \Delta^{2(n-1)} F(x) \} \\ &\quad - \{ \Delta^{2(n-1)} F(x) - \Delta^{2(n-1)} F(x-a) \}.\end{aligned}$$

Ist $F(x)$, wie in unserem Falle, in Form einer Kurve gegeben, so ist folgende Form der Reihe zweckmäßig:

$$a \cdot f(x) = F(x) - \frac{1}{8} F_1(x) + \frac{3}{45} F_2(x) + \dots,$$

wobei

$$F_1(x) = \frac{F(x+a) + F(x-a)}{2} - F(x),$$

$$F_2(x) = \frac{F_1(x+a) + F_1(x-a)}{2} - F_1(x)$$

bedeuten.

Unter alleiniger Berücksichtigung des ersten Korrektionsgliedes folgt aus jeder der beiden Formeln:

$$a \cdot f(x) = \frac{1}{8} F(x) - \frac{1}{12} \{ F(x+a) + F(x-a) \}.$$

Das zweite Korrektionsglied ist gegenüber dem ersten so klein, daß es vernachlässigt werden darf.

Die Intervallbreite a ist im vorliegenden Falle keine Konstante, sondern, wie schon oben bemerkt, eine Funktion von V . Es ist $a = V_{2,1} - V_{1,0}$, wenn $V_{2,1}$ und $V_{1,0}$ diejenigen Voltgeschwindigkeiten bedeuten, die die Elektronen auf den Bahnen der Grenzradialen 2,1 bzw. 1,9 cm bei einem bestimmten Magnetfeld besitzen. Aus der Beziehung:

$$V = \frac{1}{2} \hbar^2 r^2 \frac{e}{m}$$

ergibt sich

$$a = V \frac{2,1^2 - 1,9^2}{2^2}; \quad a = 0,2 V.$$

Verstehen wir unter x die mittlere Voltgeschwindigkeit V , so lautet also die Formel für unsere Geschwindigkeitsverteilung:

$$f(x) = \frac{1}{0,2 x} \left\{ \frac{7}{6} F(x) - \frac{1}{12} [F(1,2 x) + F(0,8 x)] \right\}.$$

Beschränkt man sich zur ersten Information darauf, die Geschwindigkeiten auf die ganzzahligen Volt aufzuteilen, so führt die Rechnung, die in Tab. 2 für den uns interessierenden Geschwindigkeitsbereich durchgeführt ist, auf Kurve III (Fig. 6).

Tabelle 2

x	a	$F(x)$	$F(x+a)$	$F(x-a)$	$f(x)$
45	9,0	48	39,2	6,1	5,81
46	9,2	53	38,4	7,5	6,39
47	9,4	57,6	21,6	8,9	6,90
48	9,6	61,7	16	10,6	7,27
49	9,8	63	12	13	7,30
50	10,0	62	9,5	16,5	7,02
51	10,2	57,2	7,8	20,2	6,32
52	10,4	52,1	6,4	24,2	5,60
53	10,6	47	5,1	29,0	4,91
54	10,8	39,2	4,0	36,0	3,93

Berechnet man hieraus den reduzierten Mittelwert der Voltgeschwindigkeit, so ergibt sich als solcher 49,19 Volt. Wird die Rechnung für den hier in Betracht kommenden Bereich von 44,3 Volt bis 54,1 Volt in Intervallen von 0,2 Volt durchgeführt, so ergibt sich als Mittelwert $\bar{x} = 49,06$ Volt.

Man wird in der Regel berechtigt sein, die Voltgeschwindigkeit, bei der das Maximum des Stromes liegt (optimale Voltgeschwindigkeit genannt), als den Mittelwert bis auf 0,1 Volt genau anzusehen, sofern die Kurve II nicht zu stark von der in bezug auf die durch das Maximum gehende Ordinate zu erwartenden Symmetrie abweicht. Liegt sie vollkommen symmetrisch zu dieser Achse, dann fällt natürlich der Mittelwert mit der optimalen Voltgeschwindigkeit zusammen.

§ 7. Die Wärmekapazität des Empfängers

Besondere Sorgfalt mußte auf die Ermittlung der Wärmekapazität des Nickelblocks verwandt werden, da sich hier der prozentische Fehler im Endresultat in dem Maße vervielfacht, wie die angelegte, beschleunigende Spannung die zu messende enthält. Bei unseren Verhältnissen ist mit einer Verzehnfachung zu rechnen.

Das Gewicht des Blockes ließ sich natürlich sehr einfach auf 1 Promille und genauer bestimmen. Während der Messung befand er sich auf einer Temperatur von etwa 50° C. Die dieser Temperatur entsprechende, wahre spezifische Wärme c_{50} mußte festgestellt werden. Da über die spezifische Wärme dieses Metalls ausreichende Messungen vorliegen, so empfahl sich der rechnerische Weg. An Messungen wurden benutzt

diejenigen von Schimpff¹⁾, Schübel²⁾ und Tilden³⁾, die sich auf reines und mechanisch nicht bearbeitetes Nickel beziehen und zwar je eine Gruppe von drei mittleren spezifischen Wärmen:

von Schimpff	$c_{17}^{-190} = 0,0829$	$c_{17}^{-79} = 0,0975$	$c_{17}^{100} = 0,1092$,
von Schübel	$c_{18}^{99} = 0,1090$	$c_{18}^{300} = 0,1192$	$c_{18}^{355} = 0,1224$,
von Tilden	$c_{15}^{-78} = 0,0975$	$c_{15}^{100} = 0,1084$	$c_{15}^{185} = 0,1101$.

Wird die mittlere spezifische Wärme dargestellt durch den Ausdruck

$$(10) \quad c_t^t = A + B(t - t_1) + C(t - t_1)^2,$$

so ergibt sich durch Differentiation für die wahre spezifische Wärme:

$$c_t = A + 2B(t - t_1) + 3C(t - t_1)^2.$$

Für die Bestimmung der drei Konstanten ergeben sich beim Einsetzen der experimentell gefundenen Werte für die mittlere spezifische Wärme in Gleichung (10) je drei Gleichungen. Setzt man die aus diesem Gleichungssystem ermittelten Konstanten ein, so erhält man für die wahre spezifische Wärme des Nickels bei 50° C bei

Schimpff	0,1089
Schübel	0,1081
Tilden	0,1084

Bedenkt man, daß sich die drei Meßintervalle bei Tilden um 50° C herum gruppieren, bei Schimpff sich aber mehr nach tieferen, bei Schübel mehr nach oberen Temperaturen verschieben und bedenkt man weiter, daß der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme nach höheren Temperaturen abnimmt, so wird verständlich, warum die Werte von Schimpff größer, die von Schübel kleiner sind als die von Tilden. Der Mittelwert von $c_{50} = 0,1085$ dürfte darum bis auf 0,4 Proz. richtig sein.

Das untersuchte Nickel enthielt $\frac{1}{2}$ Proz. Mangan, was für die spezifische Wärme offenbar belanglos ist.

1) H. Schimpff, Ztschr. f. phys. Chem. 71. S. 257. 1910.

2) P. Schübel, Ztschr. f. anorg. Chem. 87. S. 81. 1914.

3) F. W. Tilden, Phil. Trans. A. 201. S. 37. 1903.

§ 8. Verlauf der Messungen und Ergebnisse

Nachdem an den Glasträgern der Schirm, der Empfänger und die Vorrichtung für die Einspannung der Glühkathode befestigt waren, wurde das Thermoelement angelötet und die einzelnen Teile ausgerichtet. Nach Einspannung der kurz vorher mit Oxyd überzogenen Glühkathode wurde die Apparatur geschlossen und sogleich evakuiert, damit der hygroskopische Überzug an der feuchten Luft nicht litt.

Das Evakuieren erfolgte mittels einer Quarzstufenpumpe, die in einen vorher von ihr selbst evakuierten, großen Glasbehälter hineinpumpte. Dies Vorvakuum wurde stets unterhalb von 5 mm Druck gehalten. Hatte die Apparatur sich als vakuumdicht erwiesen, so begann das Ausheizen der Glühkathode, die sehr viel Gas enthielt und bei jeder erneuten Steigerung der Heiztemperatur zusammen mit den übrigen Metallteilen von neuem Gas abgab. Es wurde darum die normale Heiztemperatur bei dem Entgasungsprozeß stets überschritten. Die Quecksilberdämpfe und andere kondensierbare Gase wurden an der Apparatur und direkt vor der eigentlichen Versuchszelle mittels flüssiger Luftkühlung ausgefroren. War der Druck, der an einem üblichen MacLeod abgelesen wurde, kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ mm, so konnte geprüft werden, ob die Emission ausreichend war.

Um die Gesamtemission zu messen, wurden der Schirm *S*, der Kupferzylinder *A* und der Empfänger *E* zusammengeschaltet. Die Emission betrug bei 50 Volt Anodenspannung etwa 10 Milliampere.

Verlief die Untersuchung der Apparate befriedigend, so wurden die in § 6 beschriebenen Messungen für die Kurve der Geschwindigkeitsverteilung vorgenommen, bis das Maximum sichergestellt war. Diese Messungen wurden auch nach jeder eigentlichen Versuchsreihe wiederholt. Es ergab sich, daß die mittlere Voltgeschwindigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit (0,1 Volt) sich nicht geändert hatte.

Bei Beginn der Heizung stieg die Temperatur des Empfängers infolge der steigenden Raumtemperatur so schnell an, daß gewartet werden mußte, bis der Temperaturgang regelmäßig und gut beobachtbar wurde. War dieser Zustand des nicht weit entfernten Temperaturgleichgewichts erreicht, so

wurde von 15 zu 15 Sekunden der vom Thermostrom hervorgerufene Skalenausschlag abgelesen. Der Bereich der Skalenausschläge war so gewählt, daß er ungefähr symmetrisch zur Spiegelnormalen bei dessen Ruhelage lag. Dadurch wurde erreicht, daß die infolge des verhältnismäßig geringen Skalenabstandes von 1 m sonst notwendige Reduktion auf die Bogenlänge sich erübrigte. Die Korrektur blieb bei einem Maximalausschlag von 40 mm unterhalb 0,7 Proz.

War der Temperaturgang etwa 3 Minuten lang beobachtet worden, so wurde bei bereits bestehendem Magnetfeld der Thermostromkreis unterbrochen, die Spannung angelegt und der auf den Empfänger gelangende Elektronenstrom gemessen. Die Expositionszeit betrug in der Regel 90 Sekunden. Danach wurde die Spannung wieder abgeschaltet und der Temperaturgang während weiterer 3 Minuten beobachtet. Da sowohl der Temperaturgang der Vor- als Nachperiode linear verlief, konnte durch einfache graphische Interpolation auf die Mitte der Expositionszeit der Temperaturanstieg gemessen werden. So wurden hintereinander ungefähr sechs Messungen vorgenommen. Die Zeitnahmen erfolgten mit einer Fünftel-sekundenstoppuhr.

Die Auswertung der Temperaturmessungen erfolgte graphisch mittels einer Eichungskurve, welche die Leistung als Funktion der Skalenausschläge enthielt. Aus der Messung der Temperatursteigerung, des Emissionsstromes und der Expositionszeit konnte bei bekannter Wärmekapazität das Gesamtpotential leicht festgestellt werden. Vermindert um die bekannte mittlere Voltgeschwindigkeit und zweitens um das der Wärmebewegung entsprechende Potential von 0,05 Volt (vgl. § 3) lieferte es direkt das „Eintrittspotential“.

So lieferte die hier näher betrachtete Meßreihe nacheinander die Werte:

4,17
4,39
4,37
4,26
4,34
4,33
4,30

im Mittel 4,31 Volt.

Zwei andere Meßreihen zu je sechs Messungen lieferten bei 50,7 Volt angelegter Spannung 4,18 Volt bzw. bei 52,6 Volt 4,24 Volt, so daß sich als Endresultat für das Eintrittspotential 4,24 Volt ergibt. Die Kondensationswärme folgt demnach zu $4,24 \cdot 96494 \cdot 0,239 \text{ cal pro Mol} = 97800 \text{ cal}$.

§ 9. Fehlerbetrachtung

Eine besondere Betrachtung erfordern die verschiedenen Fehlerquellen. Solche kommen in Betracht bei der Ermittlung: a) der mittleren Voltgeschwindigkeit, b) der Wärmekapazität, c) bei der Temperaturmessung und schließlich d) bei der Strom- und e) der Zeitmessung.

Die Feststellung der mittleren Voltgeschwindigkeit wird mit dem Grad der Genauigkeit erfolgen können, mit dem es gelingt, die Feldstärke zu bestimmen. Nachdem die infolge des Abweichens von der Achsenfeldstärke notwendige Korrektur bereits in § 5 angebracht ist, bleibt, da die Windungszahl n sich sehr genau bestimmen läßt, als einzige Fehlerquelle nur die Messung des Spulenstroms übrig. Sie erfolgte mit einem sogenannten 10-Ohminstrument (Meßbereich drei Ampere), so daß der Meßfehler in der Stromstärke und damit auch in der Feldstärke kleiner als 1 Promille ist. Die mittlere Voltgeschwindigkeit ist also bis auf 2 Promille genau, d. h. bis auf 0,1 Volt.

Der Fehler bei der Ermittlung der Wärmekapazität ist nach der in § 7 vorangegangenen Erörterung kleiner als 4 Promille. Schließlich sind die Fehler bei der Temperaturmessung, der Strom- und der Zeitmessung geringer als 4 bzw. 1 bzw. 2 Promille anzusetzen.

Ist m die Masse des Empfängers, c seine spezifische Wärme, ΔT die Temperatursteigerung in der Zeit t , so gilt für die zu messende Gesamtpotentialdifferenz Φ die Beziehung:

$$\Phi = \frac{m \cdot c \cdot \Delta T}{i \cdot t},$$

als Fehler für Φ ergibt sich $\pm 0,6$ Proz., was bei $\Phi = 50$ Volt 0,3 Volt ausmacht. Da das angelegte Potential bis auf 0,1 Volt richtig ermittelt ist, bleibt endlich als Fehler für das Eintrittspotential $\pm 0,4$ Volt.

Es muß noch bemerkt werden, daß überall da, wo eine graphische Darstellung benutzt wurde, sie in einem solchen Maßstabe Verwendung fand, daß zu den dadurch ermittelten Größen nicht irgendwelche neuen Fehler hinzutraten.

§ 10. Zusammenfassung

Es werden eine Methode und Apparatur angegeben, die die Messung der Kondensationswärme von Elektronen gestatten.

Die aus einer Oxydkathode austretenden Elektronen werden beschleunigt und durch Blenden hindurch nach einem Metallblock abgelenkt. Zur Vermeidung der durch eine Sekundäremission bedingten Fehler ist er zu einem Faradaykäfig ausgearbeitet.

Die Erwärmung wird mit einem Kupferkonstantanthermoelement gemessen.

Die von dem Feld herrührende kinetische Energie läßt sich mittels einer durch Ablenkung hervorgerufenen spektralen Geschwindigkeitsaufteilung leicht und genau ermitteln.

Eine Vernachlässigung des Kontaktpotentials führt zu falschen Resultaten.

Bei dem Einfall in Nickel ergibt sich als Kondensationswärme, bezogen auf das Mol $(97\,800 \pm 9800)$ cal.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde, stete Interesse bin ich Hrn. Prof. Dr. Nernst zu großem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich Hrn Prof. Dr. Wehnelt und Hrn. Dr. Lange für mannigfache Ratschläge und Bemühungen danken.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1928.

(Eingegangen 3. August 1928)

4. *Die linienhafte Absorption der Chromalaunkristalle; von Hans Sauer¹⁾*

(Hierzu Tafel I)

I. Einleitung

Die Absorptionsspektren fester Körper sind im allgemeinen theoretisch viel weniger zugänglich als die der Gase, da bei ihnen die Wechselwirkung der Atome untereinander in ganz anderem Maße zur Geltung kommt als im gasförmigen Zustand. Dem entspricht die Tatsache, daß die meisten Kristalle im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet nur breite, verwaschene, wenig gut definierte Absorptionsstreifen besitzen. Scharfe, mehr linienhafte Absorption zeigen die Salze der seltenen Erden und die Uranyl- und Uranylalkalidoppelsalze, die man aus diesem Grunde meist zur Untersuchung der Kristallspektren herangezogen hat (1, 2). Leider stößt man aber bei allen diesen Salzen auf erhöhte Schwierigkeiten, weil es sich bei ihnen um Elemente aus den letzten Reihen des periodischen Systems handelt, bei denen die Elektronenterme schon höchst kompliziert gebaut sind, und die zudem noch in recht komplizierten Gittern von niederer Symmetrie kristallisieren.

Der Zweck dieser Arbeit sollte daher sein, an einem *möglichst einfachen* Objekt zu untersuchen:

1. inwieweit die äußersten Elektronenterme eines Atoms oder Moleküls im Kristallgitter von den anderen Gitterpartnern beeinflußt werden,

2. wie sich die Gitterschwingungen im Spektrum bemerkbar machen (20), (3).

Als einfachstes Objekt bot sich da der Chromalaun²⁾, der vor den seltenen Erden und Uranylsalzen folgende Vorzüge hat:

1) Jenaer Dissertation.

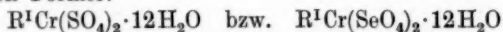
2) Die meisten Kristalle mit einfacher, kristallographisch und chemisch gut durchforschter Struktur, wie z. B. die Alkalihalogenide, liefern uns keine charakteristischen Absorptionslinien, da diese (wohl fast immer vom Kation herrührend), meist weit im U.V. liegen und

- a) er kristallisiert regulär,
- b) die Elektronenterme bei Cr sind gegenüber denen des Urans und der seltenen Erden noch relativ einfach gebaut,
- c) er ermöglicht einen Vergleich der Beeinflussung durch eine große Zahl verschiedenartiger Partner im Kristallgitter.

II. Die Chromalaune

1.

Die Chromalaune sind eine isomorphe Reihe von Doppelsalzen des Chromisulfats oder Chromiselenats mit der allgemeinen Formel:



und kristallisieren regulär-dyakisdodekaedrisch. R^I kann dabei durch eines der Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs, ferner TI^I , (NH_4) , (NH_3OH) , (NH_3NH_2) und verschiedene einwertige organische Radikale vertreten sein. Die Glieder jeder der beiden Reihen sind einmal unter sich isomorph, dann aber auch die beiden Reihen von Sulfat- bzw. Selenatdodekahydraten untereinander. Der Gehalt von 12 Molen Kristallwasser ist nicht nur für den Alauncharakter der Verbindungen charakteristisch, sondern, wie sich aus Untersuchungen über die Kristallstruktur (4, 5, 6, 7, 8) ergibt, eine notwendige Bedingung für die Stabilität des Kristallgitters.

Die Chromalaune kristallisieren aus ihrer in der Kälte bereiteten, frischen, blauvioletten Lösung alle als äußerlich fast schwarze Oktaeder aus, bis auf den NaCr-Alaun, der sich nur als warzenförmiger Körper abscheidet und deshalb von der Untersuchung ausgeschlossen werden mußte. In dünner Schicht sind die Kristalle rubinrot durchsichtig.

2. Die Darstellung der Chromalaune

A. Allgemeine Vorbemerkungen

Zur Darstellung der Chromalaune wurden im allgemeinen zwei Verfahren verwandt:

- a) es wurde eine schwefelsaure oder selenensaure Lösung des entsprechenden Bichromats mit Alkohol reduziert. Damit sich

durch die kontinuierliche Absorption des Anions überdeckt werden. Man ist daher genötigt, geeignete Salze mit Kationen aus der Reihe der Übergangselemente zu suchen, wie bereits von Joos (3) näher ausgeführt wurde.

dabei keine grüne Lösung bildete, mußte eine Erwärmung durch Eiskühlung vermieden werden;

b) es wurde eine violette Chromisulfat- bzw. Selenatlösung mit der äquivalenten Menge des Alkalisulfats oder Selenats versetzt und auskristallisiert, wobei ebenfalls eine Erwärmung über etwa 20—25° C möglichst zu vermeiden war.

Bei dem zweiten Verfahren bildete zunächst eine Hauptschwierigkeit die Darstellung eines reinen violetten Chromisulfates. Es wurden die verschiedensten Verfahren angewandt (Literatur vgl. Abegg IV, 1 sowie Weinland und Krebs (9). Am geeignetsten erwies sich die Darstellung durch direktes Ausfällen aus einer konzentrierten Chrominitratlösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Reinigung erfolgte durch 7—8maliges Auswaschen mit Alkohol und scharfem Absaugen auf der Nutsche (das letzte Filtrat war vollkommen klar). Proben auf HNO_3 fielen nach dieser wochenlang dauernden Reinigung negativ aus. Die Ausbeute an *violett*em Chromisulfat war bei diesem Verfahren relativ hoch, sie betrug bis zu 70 Proz. Nach den anderen Verfahren ging meist ein großer Teil des Chromisulfates in die grüne Modifikation über, deren Lösungen nach Mischung mit den Alkalisulfaten nicht auskristallisieren, sondern allmählich immer mehr Wasser verlieren, um schließlich zu einer grünen Schmiere zu erstarren.

Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsame Verdunstung der Lösung bei Zimmertemperatur. Da ein Teil der Salze, vor allem die Sulfate und Bichromate von Rb, Cs und Tl, sehr schwer löslich ist, bei der Kristallisation also große Mengen Wasser verdunstet werden müssen, andererseits aber auch eine Erwärmung wegen der Umwandlung in die grüne Lösung nicht möglich war, wurde bei diesen schwerlöslichen Alaunen die Verdunstung im Vakuum vorgenommen (etwa 25 mm Hg). Diese Beschleunigung der Verdunstung erwies sich auch deswegen vorteilhaft, weil bei einigen Alaunen die Umwandlung in die grüne Modifikation schon bei Zimmertemperatur erfolgt, so daß die Vakuumverdunstung dann eine Erhöhung der Ausbeute zur Folge hat.

Wesentlich für den Erfolg der Arbeit war die Gewinnung optisch homogener, in der Durchsicht vollkommen klarer Kristalle, aus denen sich zur Untersuchung geeignete Plättchen von 1—6 mm Dicke heraus schneiden ließen. Die Bedingung

dafür war die Verwendung reiner Lösungen (mehrfache Umkristallisation) und vor allem möglichste Konstanz der Temperatur, richtiger eigentlich die Wachstumsgeschwindigkeit, jedoch war selbst bei größter Sorgfalt in dieser Hinsicht der Erfolg nicht immer gewiß. Inhomogene Stücke konnten nicht nur wegen ihrer geringen Durchlässigkeit nicht verwandt werden, sondern auch, weil sie bei Abkühlung auf -190°C zersprangen. Bis auf das Ammoniumchromselenat ließen sich jedoch von jedem Alaun Stücke finden, die selbst eine mehrmalige Abkühlung auf diese Temperatur vertrugen. An der Luft waren einige der Alaune nur schlecht haltbar, da sie durch Wasserabgabe zerfielen; sie wurden dann in einem Exsikkator über ihrer Lösung aufbewahrt oder durch einen Kollodiumüberzug bis zur Verwendung geschützt.

Die herausgesägten klaren Stücke wurden mittels Schmirgel und wenig Wasser zu planparallelen Plättchen der gewünschten Dicke geschliffen und auf einem Polierleder, auf das eine geringe Menge Polierrot aufgetragen war, kurz nachpoliert. Infolge der geringen Härte erübrigte sich der Polierrotzusatz in den meisten Fällen.

B. Übersicht über die Darstellung der Sulfate

1. Kaliumchromalaun (Sulfat);

a) Aus käuflichen Kristallen klare Stücke herausgesucht und herausgesägt;

b) käuflicher Chromalaun mehrere Male umkristallisiert (selbst gezüchtet);

c) zur Kontrolle Kristalle verschiedenster Herkunft, z. B. Kristalle aus Chromsäureelementen, verwandt.

2. Ammoniumchromalaun (Sulfat): wie 1.

3. Rubidium-Chromalaun (Sulfat): Einen brauchbaren Kristall verdanke ich Hrn. Prof. Spangenberg-Kiel, dem ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

4. Cäsium-Chromalaun (Sulfat): Einige Kristalle erhielt ich von dem Kristallzüchter C. Goldbach-Zell (Bad), die leider optisch nicht sehr homogen waren infolge der geringen Löslichkeit der Cäsiumsalze; sie konnten daher nur in dünnen Schichten untersucht werden.

5. Thallium-Chromalaun (Sulfat): selbst dargestellt und gezüchtet; eine violette Chromisulfatlösung wurde mit der äquivalenten Menge von Thalliumsulfat versetzt und aus-

kristallisiert (Ti_2SO_4 von Kahlbaum). Die Hauptschwierigkeit bestand in der Darstellung eines reinen violetten Chromisulfates. Zur Beschleunigung der Kristallisation Verdunstung bei Unterdruck.

6. *Hydroxylamin-Chromalaun (Sulfat)*: Selbst dargestellt durch Mischung der Komponenten unter Verwendung des Hydroxylaminsulfats von Merck. Schwierigkeiten in der Erzielung genügend großer Kristalle.

7. *Methylamin-Chromalaun (Sulfat)*: Selbst dargestellt durch Mischung der Komponenten. Genügend große Kristalle verhältnismäßig leicht zu erzielen, diese springen aber bei der Temperatur der flüssigen Luft.

8. *Äthylamin-Chromalaun (Sulfat)*: Versuch der Darstellung durch Mischung der Komponenten. Es gelang nicht, zur Untersuchung geeignete Kristalle zu erzielen.

9. *Hydrazin-Chromalaun (Sulfat)*: Versuch der Darstellung durch Mischung der Komponenten, dabei zunächst Darstellung des Hydrazin-(I)-sulfates aus käuflichem (II)-Sulfat nach dem Verfahren von F. Sommer und K. Weise (10). Es gelang nicht, zur Untersuchung geeignete Kristalle zu erzielen.

10. *Natrium-Chromalaun (Sulfat)*: Versuch der Darstellung a) durch Reduktion einer Na-Bichromatlösung mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure mit Alkohol bei sorgfältiger Vermeidung einer Erwärmung über 20°C ; b) durch Mischung der Lösungen der Komponenten. Die schon früher mehrfach vergeblich versuchte Darstellung gelang nicht (Literatur vgl. Abegg IV, 1). Ebenso wenig gelang es durch Zusatz von Kaliumchromalaun brauchbare Mischkristalle zu erzielen, es kristallisierten stets die reinen Kaliumchromalaunkristalle aus, die auch in ihrem Absorptionsspektrum genau mit den nach 1. dargestellten K-Alaunen übereinstimmen.

C. Übersicht über die Darstellung der Selenate

1. *Kalium-Chromalaun (Selenat)*: Darstellung durch Reduktion einer mit Selensäure (Merck) versetzten Kaliumbichromatlösung mit Alkohol unter guter Eiskühlung. Zum Teil Beschleunigung der Kristallisation durch Vakuumverdunstung, dabei leicht Übergang in die grüne Modifikation.

2. *Ammoniumchromalaun (Selenat)*: Darstellung wie unter 1. beschrieben. Schöne Kristalle leicht zu erhalten, diese springen aber bei Abkühlung auf Temperatur der flüssigen Luft. Auf-

nahmen waren daher nur möglich bei der Temperatur der CO_2 -Schnee-Äthermischung (-78°C).

3. *Rubidium-Chromalaun (Selenat)*: Darstellung durch Reduktion des Bichromats. Das Rubidiumbichromat wurde zunächst aus Rb-Hydroxyd und Chromtrioxyd (beide von Merck) dargestellt.

4. *Thallochromalaun (Selenat)*: Zunächst Darstellung von Tl-Selenat aus Tl-Carbonat (Merck) und Selenensäure (Merck), ebenso von Chromiselenat (violett) aus Chromtrioxyd und Selenensäure unter guter Eiskühlung, darauf wurden die Lösungen gemischt und der Alaun auskristallisiert. Der bequemere Weg über das Bichromat konnte nicht gewählt werden, da dieses zu schwer löslich ist. Wegen der Schwerlöslichkeit wurde die Verdunstung im Vakuum vorgenommen.

5. *Natriumchromalaun (Selenat)*: Die Darstellung wurde versucht auf dem Wege über das Natriumbichromat, es waren keine Kristalle zu erzielen.

6. *Methylaminchromalaun (Selenat)*: Die Darstellung erfolgte durch Mischung der Komponenten (Chromiselenat wie unter 4. beschrieben hergestellt), es gelang nicht, brauchbare Kristalle zu erzielen.

III. Die Versuchsanordnung

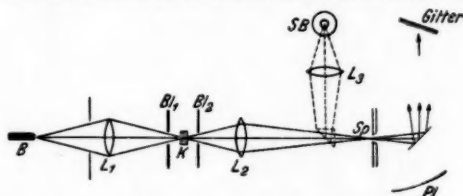
1. *Spektroskop*: Nach Absorptionsstreifen wurde zunächst mit einem kleinen Handspektroskop gesucht, da bei Zimmertemperatur die breiten, verwaschenen Linien mit einem stark dispergierenden Spektralapparat subjektiv kaum wahrzunehmen sind. Die eigentlichen Absorptionsaufnahmen erfolgten mit einem kleinen Rowlandgitter von 180 cm Radius und einem Auflösungsvermögen von 28400 in der 1. Ordnung. Die Dispersion betrug in der 1. Ordnung etwa 9,38 ÅE pro Millimeter; sie erwies sich als gerade geeignet für die vorliegende Untersuchung. Die 2. Ordnung wurde nur noch zur speziellen Untersuchung einiger besonders scharfer Liniengebilde verwandt. Der Vorteil des Arbeitens in der 1. Ordnung war, daß das ganze Linienspektrum eines Alauns zusammen mit den Intensitätsmarken auf einer Platte erhalten wurde, und daß der Charakter der Banden auf den Aufnahmen schon subjektiv zu erkennen war. Das Gitter war montiert in der Eagleschen Aufstellung. Die Abweichung von der Proportionalität trat

kaum störend in Erscheinung, da genügend Vergleichslinien vorhanden waren, zwischen denen mit Sicherheit interpoliert werden konnte. In der 1. Ordnung konnte bei linearer Interpolation zwischen zwei Linien, die einen Abstand von 10 mm (etwa 94 ÅE) haben, ein größter Fehler von $0,009 \text{ mm} = 0,103 \text{ ÅE}$ auftreten, es standen jedoch stets enger benachbarte Vergleichslinien zur Verfügung oder es wurde — vor allem in der 2. Ordnung — die Differenz δ zwischen dem linear interpolierten λ_x und seinem wahren Wert aus der Näherungsformel

$$\delta = a(\lambda_1 - \lambda_x) - b(\lambda_1 - \lambda_x)^2$$

berechnet, die jedoch nur unwesentliche Korrekturen ergab.

Geister: Wie sich aus Aufnahmen von Emissionslinien ergab, waren die Geister so schwach, daß durch sie keine Störung



Schema des Strahlenganges (Aufsicht)

Fig. 1

der wahren Intensitätsverteilung befürchtet zu werden brauchte. Hinzu kommt noch, daß das Intensitätsverhältnis zwischen kontinuierlichem Untergrund und Bandenmaximum 1 : 10 bis 1 : 20 bei der Gradation der verwandten Platten nicht übersteigen durfte, damit die Schwärzung sich in photometrisch gut erfassbaren Grenzen hielt. In der 2. Ordnung (von dieser war nur die eine Seite gut brauchbar) waren die Geister der Emissionslinien zwar wesentlich stärker, es machten sich jedoch an Photometrierungen der starken Hauptlinien noch keine Unterschiede gegen Photometrierungen derselben Bande aus Aufnahmen in der 1. Ordnung bemerkbar.

2. Der Strahlengang ist aus der schematischen Fig. 1 ersichtlich. Der Kohlebogen B wurde durch einen aplanatischen Kondensor L_1 auf den Kristall abgebildet, und dieser wiederum mit der Linse L_2 auf den Spalt Sp der Gitters. Die Blenden B_1 und B_2 verhinderten, daß seitlich am Kristall vorbeigehende Strahlen den Spalt treffen konnten.

3. *Lichtquelle*: Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Zeiss'sche automatisch regulierende Bogenlampe (B), die mit etwa 6 Amp. brannte. Verwandt wurden gewöhnliche Homogenkohlen, die im Bereich von 6200—6800 ÅE ein genügend kontinuierliches Spektrum liefern.

4. *Einschaltung der zu untersuchenden Kristalle*: Für die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen wurden die Kristallplättchen in kleine Fiberrähmchen eingekittet — besonders brauchbar erwies sich hierfür der in der Zahntechnik gebräuchliche Zinkoxyd-Phosphorsäurekitt — und dann zwischen zwei Quarzprismen gebracht, die etwa zur Hälfte in ein

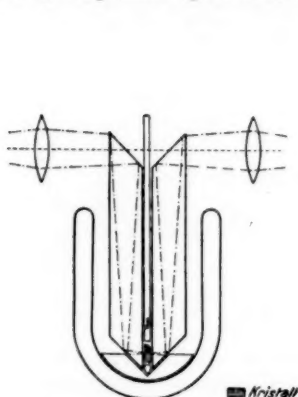


Fig. 2



Fig. 3

Dewarsches Gefäß mit flüssiger Luft oder mit einer Kältemischung hineintauchten (vgl. Fig. 2). Daß hierbei die Kristalle wirklich die Temperatur der flüssigen Luft annahmen, wurde wiederholt durch eingeführte Thermolemente kontrolliert. Das Dewargefäß war oben gut zugedeckt, ein Beschlagen der oberen Prismenflächen wurde durch Anblasen mit dem warmen Luftstrom eines „Fön“ vermieden.

Als das eine der Quarzprismen zersprang, nachdem es mehrere hundert Male die Abkühlung auf -190°C vertragen hatte, wurden die Kristalle in ein besonderes kleines Dewargefäß mit planparallelen Fenstern gebracht, wo sie direkt mit der flüssigen Luft in Berührung kamen (vgl. Fig. 3). Das Gefäß war bis auf die Fenster innen chemisch versilbert, gut evakuiert

und dann abgeschmolzen worden, es trat dann kein störendes Beschlagen der Fenster auf, der Verbrauch an flüssiger Luft hielt sich in sehr mäßigen Grenzen. Die Absorption durch die flüssige Luft störte in dem untersuchten Spektralbereich nicht, sie wurde außerdem dadurch berücksichtigt, daß bei der Aufnahme des kontinuierlichen Untergrundes das Licht eine gleich dicke Schicht der flüssigen Luft durchlaufen mußte. Beide Verfahren erwiesen sich als ungefähr gleich zweckmäßig.

5. *Vergleichswellenlängen*: Als Vergleichsspektren dienten die Bogenspektren von Ca und Ba, die mittels einer im Institut gebauten Salzbogenlampe (SB) [ähnlich der von Salb (11) beschriebenen] erzeugt wurden. Durch ein in den Strahlengang etwa am Ort der horizontalen Brennnlinie einzuschaltendes Pentaprisma konnte der Bogen dieser seitlich stehenden Lampe ebenfalls auf den Spalt abgebildet werden.

6. *Intensitätsmessung*: Zum Zwecke der Bestimmung der Intensität der Absorptionslinien und der kontinuierlichen Absorption wurden 1. auf jeder Platte der Untergrund (das kontinuierliche Spektrum des Kohlebogens) aufgenommen, 2. auf jede Platte seitlich noch Intensitätsmarken mit einer Hansenschen Stufenblendenanordnung (12) aufgedruckt. Um Unabhängigkeit von den Plattenkonstanten zu erzielen, wurden die Belichtungszeiten für alle drei Aufnahmen, das eigentliche Absorptionsspektrum sowohl als auch für die beiden Vergleichsintensitäten durch geeignete Filter gleich gemacht, für deren Überlassung ich Hrn. Dr. H. Kessler von der Firma C. Zeiss (Jena) zu Dank verpflichtet bin; aus dem gleichen Grunde mußte für die Intensitätsmarken ein Farbfilter angewandt werden, als solches diente die Lösung eines Chromalauns, die bei genügender Konzentration ebenfalls nur ein eng begrenztes Gebiet im Rot durchläßt. Die benutzte Stufenblende ist bereits von Schachtschabel (14) beschrieben, ihre Blendenausschnitte und damit die Intensitäten variieren im Verhältnis 1:50.

7. *Platten und Belichtung, Entwicklung*: Für die Aufnahmen wurden nach einigen Vorversuchen ausschließlich die „Agfa“-Panchromatischen Platten verwandt, die in dem hauptsächlich in Betracht kommenden Intervall von 6200—6700 ÅE genügend empfindlich sind und sich vor allem für die Photometrierung infolge ihrer Gleichmäßigkeit geeigneter erwiesen wie z. B. selbstsensibilisierte Platten.

Die Belichtungszeit betrug, unter der Voraussetzung genügend klarer und großer Kristalle, 5 Minuten, so daß die Schwankungen der Zimmertemperatur praktisch zu vernachlässigen waren. In Ausnahmefällen, sei es, daß nur sehr kleine brauchbare Kristalle zu erzielen waren oder Aufnahmen von Banden im Bereiche zunehmender kontinuierlicher Absorption versucht wurden, stieg sie bis auf eine Stunde.

Die Entwicklung erfolgte in einem normalen Rodinal-entwickler vollständig im Dunkeln, mit einer für sämtliche Aufnahmen konstanten Entwicklungszeit von 5 Minuten.

Die Bestimmung der kontinuierlichen Absorption in dem roten Durchlässigkeitsgebiet, in dem die untersuchten Banden liegen, erfolgte aus den mit der oben beschriebenen Anordnung gewonnenen Aufnahmen. Um jedoch einen ungefähren Überblick über deren Verlauf im ganzen sichtbaren Bereich zu gewinnen, wurde die Untersuchung ergänzt durch die Messung der kontinuierlichen Absorption des $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur mit einem Spektralphotometer nach König und Martens (13), für dessen leihweise Überlassung ich an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Zenneck, Technische Hochschule München, meinen wärmsten Dank aussprechen möchte. Die auf 1–2 mm Dicke vorgeschliffenen Plättchen wurden, da nur mit sehr geringen Dicken gearbeitet werden konnte, mit Kanadabalsam auf Objektträger aufgekittet, weiter abgeschliffen und mit einem Deckglas versehen, um einen zu raschen Zerfall zu verhüten. Um den Reflexionsverlust nach Möglichkeit auszuschalten, wurden in die zu vergleichenden Strahlengänge je 2 Plättchen verschiedener Dicke gebracht und die Absorption der Differenz ihrer Dicken gemessen.

IV. Gang einer Aufnahme

Vor jeder Aufnahmereihe wurde die Justierung des Gitters okular nachgeprüft; darauf wurde der Kristall nochmals nachpoliert, seine Dicke mit einem Zeiss'schen Mikrometer gemessen und das Plättchen dann mit einem schnell erstarrenden Kitt in ein Fiberrähmchen eingekittet. Nachdem das Dewargefäß mit flüssiger Luft oder einer Kältemischung gefüllt war, wurde der Kristall langsam in dieses eingeführt und zunächst wieder okular beobachtet. In vielen Fällen war der Kristall dann schon so stark gesprungen, daß eine Aufnahme zwecklos

erschien und der Versuch mit einem anderen Kristall wiederholt werden mußte. Bisweilen sprang auch der Kristall, aber es blieb ein größeres Stück von Sprüngen frei, das dann auf den Spalt abgebildet wurde. Dann wurde die Kassette eingeschoben, erst eine Aufnahme des Vergleichsspektrums gemacht, dann die des Absorptionsspektrums, darauf wieder das Vergleichsspektrum usf. Zwischendurch mußte verschiedene Male flüssige Luft nachgefüllt werden. Dann wurde der Kristall wieder herausgezogen und der kontinuierliche Untergrund aufgenommen, eventuell unter Vorsatz eines Filters zur Erzielung der gleichen Belichtungszeit. Zuletzt wurden dann noch die Intensitätsmarken aufgedruckt. Falls mit dem gleichen Kristall noch eine weitere Aufnahmereihe hergestellt werden sollte, wurde er bis zum Einlegen einer neuen Platte in der flüssigen Luft behalten, da eine Erwärmung und darauffolgende wiederholte zweite Abkühlung Veranlassung zu weiteren Sprüngen gab. Wenn durch vorhergegangene Aufnahmen festgestellt war, daß keine der Linien des Vergleichsspektrums mit einer der interessierenden Banden zusammenfiel und sicher stand, daß der Vergleichsbogen keine kontinuierliche Emission aufwies, wurden bisweilen auch die Aufnahmen des Vergleichsspektrums direkt auf das Absorptionsspektrum aufgedruckt ohne Verschieben der Kassettenführung.

V. Die Auswertung der Aufnahmen

A. Zur Bestimmung der Wellenlängen der Absorptionslinien:

Eine direkte Ausmessung der Abstände der Linienmaxima von den Vergleichslinien unter dem Komparator war infolge deren Breite nicht möglich. Für einen vorläufigen Überblick wurden daher die Orte der Linienmaxima unter einer binokularen Lupe schwacher Vergrößerung punktiert und dann unter dem Komparator ausgemessen. Die endgültige Ausmessung erfolgte mit einem Zeisschen Registrierphotometer, das sich durch die Möglichkeit der Wahl beliebiger Übersetzungsverhältnisse, Verwendung schmaler, langer Spalte bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit und Konstanz für diesen Zweck besonders eignete. Die Photometrierung erfolgte auf Platten im Format 9×18 cm, die dann unter einem großen Komparator auf etwa $\frac{1}{100}$ mm genau ausgemessen wurden. Da bei einigen Aufnahmen stets dem Absorptionsspektrum das Vergleichsspektrum überlagert

wurde (vgl. „Gang einer Aufnahme“), die Vergleichslinien also gleich mitphotometriert wurden, war es meist möglich, auf die Abstandsmessung von später angebrachten Marken aus zu verzichten, die zudem leicht eine neue Fehlerquelle bei der Bestimmung der absoluten Wellenlänge (wenn auch nicht bei der Bestimmung der Abstände der Banden untereinander) bilden. Durch Photometrierung von Aufnahmen mit verschiedenen Kristalldicken und deren Auswertung zu verschiedenen Zeiten wurde versucht, einen persönlichen Faktor bei der Messung unter dem Komparator nach Möglichkeit auszuschalten.

B. Zur *Bestimmung der Intensitätsverhältnisse* wurden bei der Photometrierung die auf jeder Platte befindlichen Intensitätsmarken in einem Zuge mitphotometriert. Zur Kontrolle der Konstanz der Photometerausschläge wurde die Bewegungsrichtung kommutiert. Eine weitere Kontrolle war die wiederholte Photometrierung ein und derselben Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten und zum Teil auch mit verschiedenen Photometern, die das gleiche Ergebnis lieferte. Die mittels des Komparators ermittelten Ordinaten der Registrierkurven wurden nach dem von Schachtschabel (14) beschriebenen Verfahren in Intensitätsverhältnisse umgerechnet und daraus die Absorptionskoeffizienten für eine größere Zahl von Kurvenpunkten ermittelt.

Für die charakteristischen Linien (I, II) wurden dann die Absorptionskoeffizienten auf Millimeterpapier aufgetragen in Abhängigkeit von ν (sec^{-1}) als Abszisse und deren Fläche mit einem Polarplanimeter ausgewertet, für dessen Überlassung ich Hrn. Prof. Dr. M. Winkelmann-Jena zu größtem Danke verpflichtet bin. Das Integral $\int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$ lieferte dann mittels der Beziehung (vgl. Joos, Hdb. d. Experimentalphysik XXI, 102):

$$\mathfrak{R} = \frac{c \cdot m}{\pi \cdot e^2} \int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$$

die Zahl \mathfrak{R} der klassischen Ersatzoszillatoren pro Kubikzentimeter. Aus der bekannten Dichte folgte dann auch das Verhältnis \mathfrak{R}/N (wo N die Zahl der Moleküle bzw. Chromatome im Kubikzentimeter ist).

VI. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit

A. Wellenlängenbestimmung

Da die Ausmessung photometrisch erfolgte, so kommen nur die Fehler bei der Photometrierung in Frage. Die Spaltbreite bei der Photometrierung wurde im allgemeinen so eng gewählt, daß dadurch eine Verlagerung des Maximums der zum Teil unsymmetrischen Linien nicht zu befürchten war. Durch eine genügende Länge des Photometerspaltes konnte die durchleuchtete Fläche jedoch meist noch so groß gehalten werden (0,1—0,2 qmm), daß die Störungen durch das Plattenkorn ziemlich unterdrückt wurden.

Die Strichbreite der Registrierkurven betrug in der oberen Hälfte der stärkeren Linien etwa 0,1 mm; das Übersetzungsverhältnis wurde so gewählt, daß die Registrierungen des Hauptdoublets Kurven mit einem Abszissenmaßstab von 0,25 ÅE pro Millimeter, die der übrigen Linien solche von etwa 3 Å.-E pro Millimeter ergaben. Die wiederholte Photometrierung ein und derselben Aufnahmen zu ganz verschiedenen Zeiten und deren Ausmessung ergab dann Werte, die nicht nur unter sich, sondern auch mit denen anderer Aufnahmen auf $\pm 0,1$ bzw. $\pm 0,3$ ÅE übereinstimmten. Wie nebenbei bemerkt sei, entspricht dies einer Meßgenauigkeit von etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ der Halbwertsbreite der betreffenden Linien. Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit der Ausmessung, die mit Hilfe des Registrierphotometers durchaus möglich gewesen wäre, war einesteils wegen der relativ großen Breite der Banden, andererseits wegen der durch das Auflösungsvermögen des Gitters gezogenen Grenze als zwecklos unterlassen worden.

Doublettabstand: Der Einfluß des Trübungs-, Entwicklungs- und Abstoßungseffekts ist nach allem bis jetzt Bekanntem so gering, daß er weit unter der oben betrachteten Meßgenauigkeit liegt. Ein großer Teil der Linien wird bei der Temperatur der flüssigen Luft bereits in symmetrische, manchmal auch unsymmetrische Doublets aufgelöst, teils in eine beginnende Auflösung auch nur angedeutet. Da die Aufspaltung auch in günstigen Fällen nur ungefähr von gleicher Größe wie die Halbwertsbreite ist, wird die Intensitätsverteilung jeder Komponente durch die der anderen beeinflusst werden, und die photometrisch allein erfaßbare Summationskurve der beiden Absorptionskoeffizienten liefert uns dann im allgemeinen einen

zu kleinen Wert für den Dublettabstand (Schrumpfungseffekt). Unter der Voraussetzung, daß die ungestörten Einzellinien selbst symmetrisch sind, läßt sich an den gemessenen Werten eine Korrektur anbringen, für die Hansen (15) eine Tabelle aufgestellt hat. Da bei den untersuchten Linien diese Voraussetzung im allgemeinen wohl nicht erfüllt ist, wurden die unkorrigierten Werte angegeben.

B. Intensitätsverhältnisse

1. *der Absorptionsbanden*: Der Genauigkeit der Bestimmung der Fläche des Absorptionskoeffizienten ist eine Grenze dadurch gesetzt, daß diese Fläche begrenzt wird durch die Kurve des Absorptionskoeffizienten der kontinuierlichen Absorption, deren Verlauf nur durch eine ziemlich grobe zeichnerische Verbindung der Absorptionsminima angenähert werden konnte. Wie sich aus dem Vergleich verschiedener voneinander unabhängiger Ausmessungen ergibt, dürfte die Angabe über die Größe des Integrals $\int_0^\infty k(\nu) d\nu$ mit einem größten Fehler von ± 10 Proz. behaftet sein. Die übrigen Fehler sind demgegenüber zu vernachlässigen, wie Fehler bei der Photometrierung, Schwankungen der Lichtquelle, Plattenfehler, Fehler der Stufenblende usw.

2. *der kontinuierlichen Absorption*: Die Bestimmung der kontinuierlichen Absorption war auf dem beschriebenen photographisch-photometrischen Wege nur größenordnungsmäßig möglich, da das bei der Abkühlung auf tiefere Temperaturen stets mehr oder weniger erfolgende Zerspringen der Kristalle eine exakte Ermittlung des Verhältnisses der hindurchgegangenen Intensität zur aufgefallenen ausschloß; eine Eliminierung des Reflexionsverlustes durch Bildung der Differenz der Absorptionen zweier verschieden dicker Plättchen war ebenfalls nicht möglich, da das dickere Plättchen stets auch in stärkerem Maße zersprang. Bei der Messung der kontinuierlichen Absorption mit dem Spektralphotometer, bei der der Reflexionsverlust ausgeschaltet wurde, dürfte die Fehlergrenze etwa ± 10 Proz. betragen.

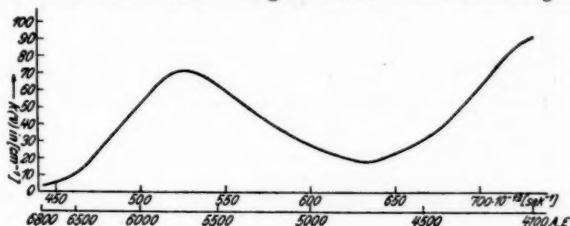
VII. Ergebnisse

A. Kontinuierliche Absorption

Die festen Chromalaune absorbieren im sichtbaren Gebiet nahezu vollständig bis auf eine relativ kleine Stelle im Rot

von etwa 6300—6800 ÅE. Das Ergebnis der Ausmessung der kontinuierlichen Absorption mit dem König-Martens-Photometer ist zusammengestellt in Kurve 23; die Ordinaten der Kurve sind direkt die Absorptionskoeffizienten $k(\nu)$ in (cm^{-1}) , wo $k(\nu)$ definiert ist durch $J = J_0 e^{-k(\nu) \cdot x}$ und J_0 die aufgefallene Intensität, J die hindurchgefallene Intensität, x die Dicke der Kristalle in Zentimetern bedeutet.

Die Absorption erreicht ein erstes Maximum etwa bei 5700 ÅE., geht dann bei 4750 ÅE durch ein flaches Minimum, um nach kürzeren Wellenlängen erneut stark anzusteigen bis



Kontinuierliche Absorption des $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ bei $t = +18^\circ \text{C}$
Kurve 23

zur Grenze der Sichtbarkeit. Bemerkenswert ist die genaue Übereinstimmung dieser Kurve mit der des Absorptionskoeffizienten des Ions $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$ in der Lösung (16), sowohl in bezug auf Lage des Maximums und Minimums als auch deren Intensitätsverhältnis. Die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten sind allerdings bei dem festen Kristall etwa 50 Proz. höher. Das Durchlässigkeitsgebiet im Rot ist nun von Absorptionsstreifen durchzogen, denen die Untersuchung in erster Linie galt.

B. Linienhafte Absorption

1. *Allgemeines:* Die Ergebnisse der Ausmessung sind zusammengestellt in Tab. 1—3, die die Wellenlängen in Luft der bei den verschiedenen Alaunen gefundenen Absorptionslinien bei den drei Temperaturen -190°C , -78°C und $+18^\circ \text{C}$ enthalten.

Die Intensitäten sind in der üblichen Weise durch die Zahlen 1—10 ausgedrückt, wobei 10 der stärksten Linie zukommt, und sind für das Spektrum des RbCr -Selenats exakt durch Ausplanimetrieren der Flächen des Absorptionskoeffi-

Ta.

Wellenlängenverzeichnis der Absorptions-

	KCr(SO ₄) ₂ ·12aq		KCr(SO ₄) ₂ ·12aq		KCr(SO ₄) ₂ ·12aq		NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12aq		NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12aq	
	<i>t</i> = - 190° C		<i>t</i> = - 78° C		<i>t</i> = + 18° C		<i>t</i> = - 190° C		<i>t</i> = - 78° C	
	6726,7	0,1	6860,7 6802,1	0,5 1	6865 6804	0,5 1	6732	0,3	6857 6794	0,5 1
1* a* I a II b c	6708,67 6702,4 6697,85 6693,8 6691,6	} 9	} 6709,0	7	} 6711,7	7	6700,2 6697,78 6693,22	} 10	} 6701,6	8
1 2 (2a) 3 4 5 (5a) 6 6a 7 8	6643,3 6624,3 6613,9						1 0,5 7			
9 10 11/12	6592,0 6551,8	1 10	6603,6 6568,9	1 6	6571,3	6	6590,7 6552,0	1 10	6597,0 6561,7	0,5 7
13 14 15 16 17/18	6500,9 6490,5 6481,9 6467,8 6461,8 6452,6	0,5 0,6 0,6 1 1 6					6481,9 6466,0 6454,4	0,2 0,5 8	6457,6	3
19 20 21 22 23 24 28 29 30 31	6421,2	0,2					6435,2 6420,7	0,5 1		

belle 1

linien der Chromalaune (Sulfate)

$\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{aq}$		$(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{aq}$		$\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{aq}$		$\text{TiCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{aq}$		
$t = + 18^\circ \text{C}$		$t = - 190^\circ \text{C}$		$t = - 190^\circ \text{C}$		$t = - 190^\circ \text{C}$		
6800	1							
6708,0	7	6712,80	4,3	6704,0	0,1	6704,2	0,8	I*
		6707,98	0,8	6691,77	7	6693,00	7	I
		6702,60	4,0	6690,87		6691,95		II
								b
								c
6623,0	10	6685,8	0,5	6679,3	0,2	6668,0	2	1
		6675,3	0,5	6668,4	2	6663,0		2
		6662,1	0,5	6662,5		6649,6	0,4	(2a)
		6654,8	0,5	6645,7	0,2	6640,1		3
		6644,8	1	6638,5	2		2	4
		6639,8	1	6627,3	2	6628,7		5
		6636,0	0,5	6625,5		6621,0	1,0	(5a)
		6626,7	3	6620,3	1,5	6615,4		6
		6618,0	4	6612,9	1	6606,0	1,5	(6a)
				6605,0	9	6601,8		7
				6601,0			9	8
6567,0	6	6592,4		6584,5	3	6585,1	3	9
		6562,2	10	6574,3	1	6574,8	1	10
				6547,7	10	6548,6	10	11/12
		6515,6	0,5					13
		6501,4	1,0	6495,0	1	6495,8	1	14
		6491,7	0,8	6477,7	1,6	6478,6	1,5	15
		6468,2	9	6462,8	1,4	6464,3	1,5	16
		6462,0		6449,4	7	6450,7	7	17/18
		6458,1						
		6446,9	0,5	6435,7	0,6	6437,0	0,6	19
				6427,8	0,1			20
		6428,7	0,3	6417,3	1,5	6418,9	1,5	21
								22
				6362,3	1	6363,6	1	23
				6343,3	1	6344,6	1	24
				6308	0,8			28
				6296	0,8			29
				6275	0,5			30
				6253	0,2			31

Ta-

Wellenlängenverzeichnis der Absorptions-

	$\text{KCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$		$\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$		$\text{TlCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	
	$t = -190^\circ \text{C}$		$t = -190^\circ \text{C}$		$t = -190^\circ \text{C}$	
4*	6761		6752	0,5		
3*	6751					
2*	6735		6728	0,4		
1*	6725					
I	6710,19		6701,03	} 7,1	6701,27	
II	6708,37		6699,04		6699,14	
1	6694,6		6686,4	0,3		
2	6683,0		6675,8	0,8	6675,3	
3	6670,7		6660,3	0,3	6660,9	
4	6660,0		6650,8	1,3	6651,3	
5	6644,7		6635,8	2,2	6636,8	
6	6638,0		6630,7	1,6		
7	} 6627,9	} <i>uk</i>	6616,6	} 9,7	6614,8	} <i>ul</i>
8			6614,5			
9	6606,3		6595,0	1,9	6595,0	
10	6595,5		6585,2	0,8	6586,5	
11	6570,5	}	6561,1	} 10,0	6561,6	}
12	6564,9		6557,0		6556,5	
13	6554,6		6545,2	1,0	6545,4	
14	6519,5		6511,1	1,3	6511,3	
15	6494,2		6485,2	1,3	6484,8	
16	6478,2		6470,9	0,9	6470,8	
17/18	6464,0	<i>uk</i>	6456,0	7,0	6456,0	
19	6442,7		6435,5	1,2	6436,4	
20	6438,0		6429,4	0,8	6430,6	
21				0,3		
22			6387,5	0,9		
23	6379,1		6369,2	1,0	6367,5	
24	6361,8		6350,4	1,0	(6349,8)	
25	6347,8		6339,2	0,3		
26	6342,3		6334,4	0,4		
27			6315	0,		
28	6308,5		6302,0	0,9		
29	6291,3		6284,1	0,7		

belle 2

linien der Chromalaune (Selenate)

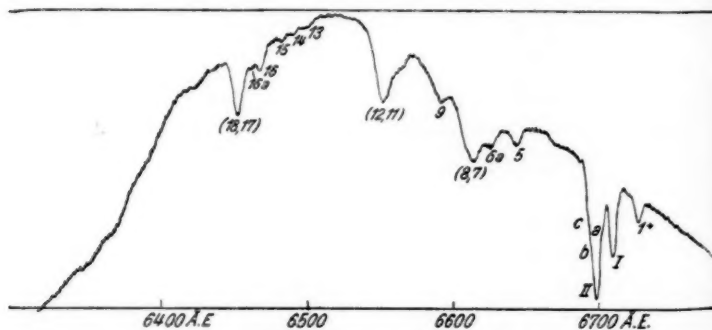
[illegible]

Tabelle 3

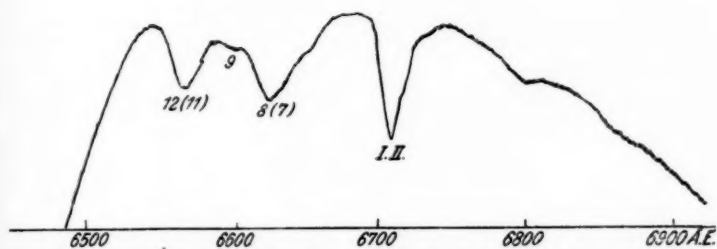
Wellenlängenverzeichnis der Absorptionslinien der Chromalaune (Sulfate)
von Cäsium und Methylamin

	$\text{CsCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	
	$t = -190^\circ \text{C}$	$t = -190^\circ \text{C}$	
a	6908	6897,5	10 s
b	6886		1
c	6873		0 d
d	6862		1
e	6846,4	6835	4 s
f	6836	(6823)	2
g	6825	(6806)	0 d
h	6803	6794	0 d
i	6777		0 d
k	6753	6745	1 d
l		6684	0 d
m	6670	6662	$1/2$ d
n	6650	6644	$1/2$ d
o	6644		0 d
p	6625		0 d
q	6527		0 d
r	6485		0 d
s	6450		0 d

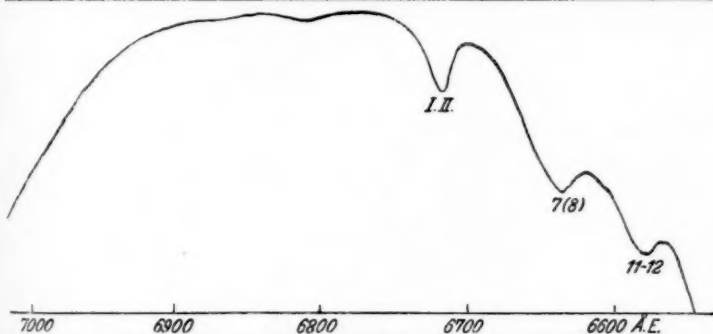
zienten ermittelt, für die der übrigen Alaune dagegen an Hand der Photometerkurven geschätzt. In Tabelle 2 sind die Intensitäten der Absorptionslinien der anderen Selenate nicht einzeln aufgeführt, da sie innerhalb der Genauigkeit der Schätzung mit denen des RbCr -Selenats übereinstimmen.



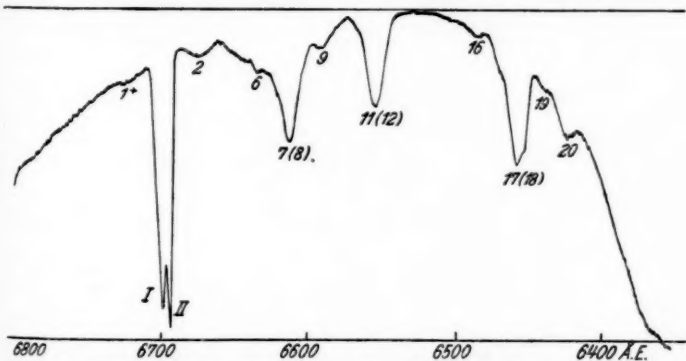
Kurve 1. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 4,85 mm



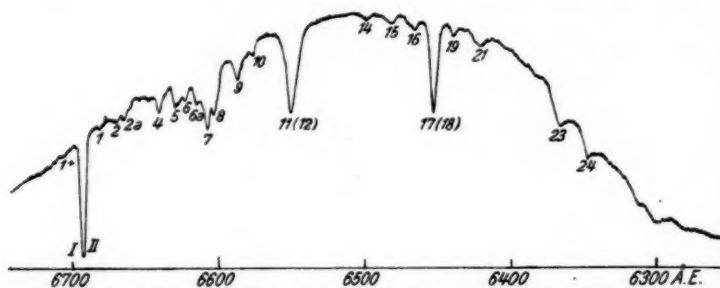
Kurve 2. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -78^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 5,20 mm



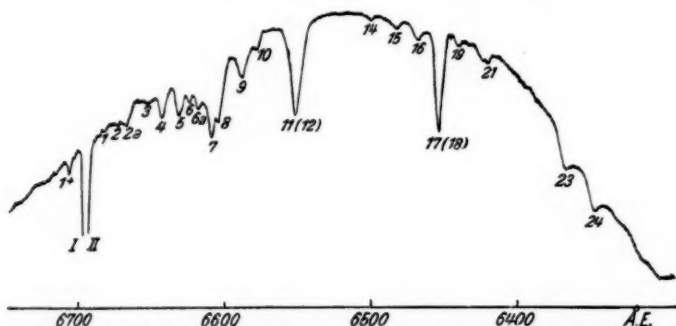
Kurve 3. $\text{KCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = +18^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 4,20 mm



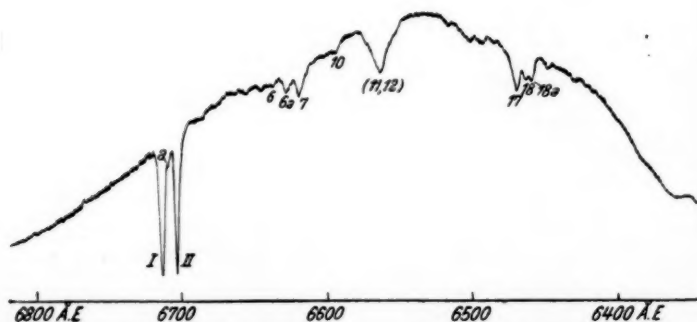
Kurve 4. $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 5,70 mm



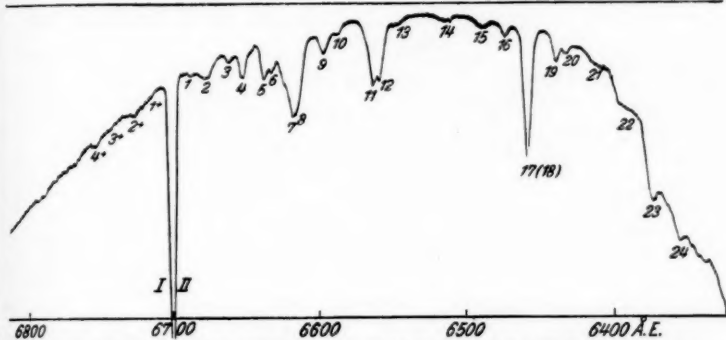
Kurve 5. $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 2,27 mm



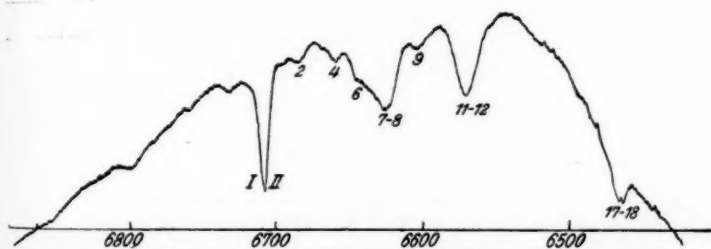
Kurve 6. $\text{TiCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 2,77 mm



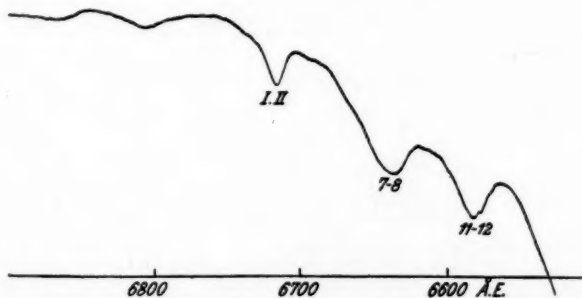
Kurve 7. $(\text{NH}_4\text{OH})\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 2,20 mm



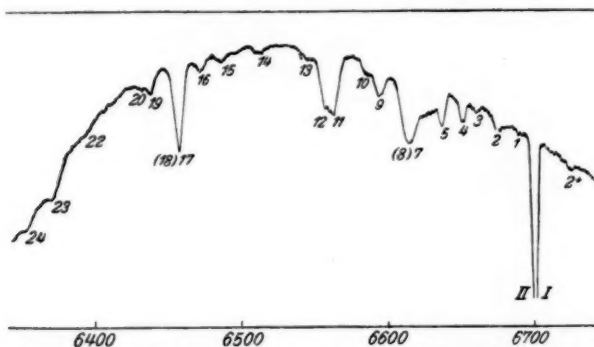
Kurve 9. $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Dicke des Kristalls 4,30 mm



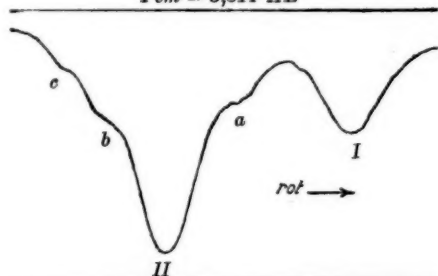
Kurve 10. $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -78^\circ \text{C}$, Kristalldicke 4,70 mm



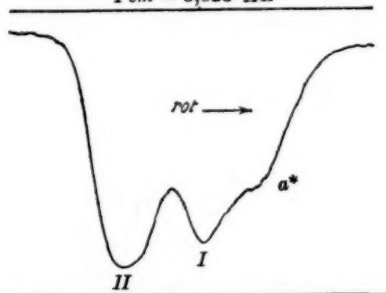
Kurve 11. $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = +18^\circ \text{C}$, Kristalldicke 3,95 mm



Kurve 12. $\text{TiCr}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ \text{C}$, Kristalldicke 3,15 mm
 $1 \text{ cm} = 3,814 \text{ \AA E}$

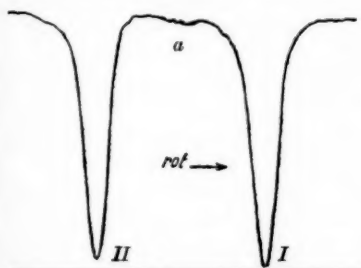


Kurve 13. Dublett (I, II) von $\text{KCr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Kristalldicke 5,30 mm
 $1 \text{ cm} = 3,823 \text{ \AA E}$



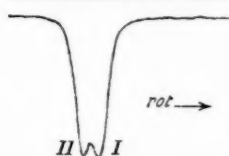
Kurve 14.
 Dublett (I, II) von $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
 Kristalldicke 5,70 mm

$1 \text{ cm} = 4,023 \text{ \AA E}$



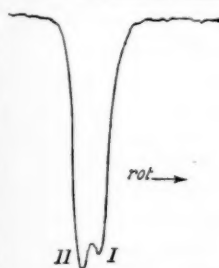
Kurve 15. Dublett (I, II) von
 $(\text{NH}_4\text{OH})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Kristalldicke 2,20 mm

$1 \text{ cm} = 4,027 \text{ \AA E}$



Kurve 16. Dublett (I, II)
von $\text{RbCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
Kristalldicke 1,80 mm

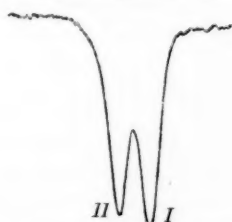
$1 \text{ cm} = 4,007 \text{ \AA E}$



Kurve 17.
Dublett (I, II) von
 $\text{TiCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
Kristalldicke 2,54 mm

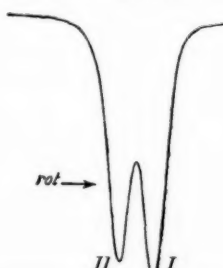
rot →

$1 \text{ cm} = 4,078 \text{ \AA E}$



Kurve 18.
Dublett (I, II) von
 $\text{KCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
Kristalldicke 1,57 mm

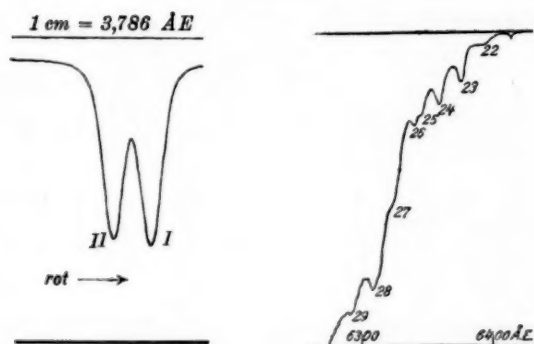
$1 \text{ cm} = 3,782 \text{ \AA E}$



Kurve 19.
Dublett (I, II) von
 $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
Kristalldicke 4,15 mm

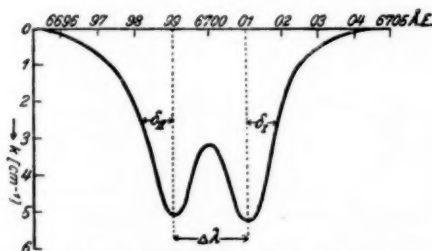
Zur weiteren Kennzeichnung einzelner Linien soll in der Spalte hinter den Wellenlängen und Intensitätsangaben bedeuten:

- s* scharf *d* diffus *u* unsymmetrisch,
ul unsymmetrisch mit nicht getrennter Komponente(n) nach
längeren Wellen,
uk unsymmetrisch mit nicht getrennter Komponente nach
kürzeren Wellen.



Kurve 20. Dublett (I, II)
von $\text{TiCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Kristalldicke 3,15 mm

Kurve 21. Endbanden an der
kurzweligen Grenze der kon-
tinuierlichen Absorption von
 $\text{KCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Kristall-
dicke 4,30 mm



Kurve 22. Definition der Halbwertsbreiten der Komponenten
des Dubletts (I, II) des $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Da jedoch auch hiermit nur schwer ein klarer Eindruck von dem Charakter der Banden zu vermitteln ist, wird von den Aufnahmen bei -190°C je eine Photometerkurve beigelegt (mit Ausnahme des Cäsium- und Methylaminalauns, von denen auf den Photometerkurven infolge der Schwäche der Banden wenig zu erkennen ist). Von den Aufnahmen bei -78°C und $+18^\circ \text{C}$ wurde nur je eine Photometerkurve eines Sulfats und eines Selenats wiedergegeben, da bei diesen Temperaturen der Charakter der Linien der anderen Sulfate bzw. Selenate mit dem der angegebenen im wesentlichen übereinstimmt (vgl. Kurven 1–12).

Für alle Alaune charakteristisch ist nun das Auftreten eines scharfen, intensiven Dubletts oder eines ähnlichen Liniengebildes etwa bei 6700 ÅE. Das Dublett sei im folgenden als „charakteristisches Dublett“, in den Tabellen und auf den Kurven auch kurz mit (I, II) bezeichnet. Da bei Einführung anderer einwertiger Kationen R_1 das Absorptionsspektrum seinen Charakter im allgemeinen behält, war es möglich, die in den verschiedenen Alaunen korrespondierenden Linien in den Tabellen jeweils in einer Horizontalreihe anzuordnen. Sie wurden vom charakteristischen Dublett aus nach kürzeren Wellen zu mit den Zahlen 1, 2 . . . , nach längeren Wellen zu mit 1*, 2* . . . bezeichnet und der Zählung das Spektrum des KCr-Selenats wegen der Schärfe seiner Linien zugrunde gelegt. Eine Ausnahme bilden hier die Absorptionslinien des Cäsium- und des Methylaminalauns, die, wie schon die Tab. 3 zeigt, wohl unter sich, aber nicht mit denen der anderen Alaune korrespondieren. Ebenso wenig sind sie in bezug auf Schärfe und Intensität mit diesen zu vergleichen.

Auf den Kurven 1—12 wird das charakteristische Dublett (I, II) infolge seiner Schärfe bei der Temperatur der flüssigen Luft nur ungenügend wiedergegeben. Zur Ergänzung ist daher noch je ein Beispiel einer Registrierung des Dubletts allein mit einem wesentlich größeren Übersetzungsverhältnis (etwa 1 : 40) in den Kurven 13—20 beigefügt. Allgemein sei zu den Kurven noch bemerkt, daß die Absorption bei Zimmertemperatur und auch noch bei -78°C recht wenig charakteristisch ist; bei Zimmertemperatur stimmen die Absorptionsstreifen aller Cr-Alaune — abgesehen von kleinen Lageverschiedenheiten — praktisch völlig überein, bei -78°C tritt zwar schon eine deutliche Differenzierung zwischen einzelnen Sulfaten und Selenaten ein, aber erst bei der Temperatur der flüssigen Luft werden die einzelnen Linien so intensiv und scharf, daß die Beeinflussung durch die verschiedenen einwertigen Kationen und Anionen als Gitterpartner gut zu erkennen ist.

In besonders guter Übereinstimmung finden wir auch bei $t = -190^\circ\text{C}$ noch die Spektren des RbCr- und des TlCr-Sulfates sowie die der entsprechenden Selenate. Abgesehen von sehr geringfügigen Lage- und Intensitätsdifferenzen unterscheidet sich der $\text{Rb}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vom TlCr-Sulfat nur durch das fast vollständige Verschwinden der Linie 1*. Entsprechend

finden wir als den bemerkenswertesten Unterschied des $\text{TlCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ vom RbCr -Selenat das Verschwinden der Linie (6).

Im folgenden sollen nun zunächst die Ergebnisse der Ausmessung einiger besonders auffälliger Liniengebilde, die bei der Temperatur der flüssigen Luft erhalten wurden, betrachtet werden.

2. Gesetzmäßigkeiten der Lage der Linien.

A. Das charakteristische Dublett in den verschiedenen Alaunen.

Wie man an Hand der Kurven 13—20 sieht, scheint bei der Mehrzahl der Alaune das mit (I, II) bezeichnete Liniengebilde ein ziemlich symmetrisches Dublett aus zwei nahezu gleich starken Komponenten zu sein, deren Abstand je nach Art der Gitterpartner in gewissen Grenzen variiert. Nur bei dem KCr - und dem $(\text{NH}_4)\text{Cr}$ -Sulfat treten größere Abweichungen davon auf. Bei dem Kaliumchromalaun ist die nach kürzeren Wellen zu gelegene Komponente (II) wesentlich stärker als die rotseitige (I), und hat außerdem noch nach längeren Wellen zu einen und nach kürzeren zwei schmale und feine Begleiter. Bei dem Ammoniumchromsulfat hat umgekehrt die schwächere rotseitige Komponente (I) einen Begleiter nach längeren Wellen zu.

Im folgenden sollen nun die Veränderungen, denen das charakteristische Dublett in den einzelnen Alaunen unterworfen ist, eingehender besprochen werden. Die Ergebnisse der Ausmessung des Dubletts sind zu diesem Zweck in Tab. 4 zusammengestellt.

a) Lage:

Die absolute Wellenlänge des charakteristischen Dubletts schwankt bei den verschiedenen Alaunen im Maximum um etwa 20 ÅE. Die Tab. 4 zeigt, daß es mit den Alkalimetallen als Gitterpartner mit zunehmendem Atomgewicht nach kürzeren Wellenlängen verlagert wird, und zwar gleichmäßig bei Sulfaten und Selenaten. Bei Thallium tritt dagegen, obwohl es mehr als das doppelte Atomgewicht des Rb besitzt, wieder eine schwache entgegengesetzte Bewegung ein, und für den Ammoniumalaun liegt das Dublett zwischen denen des Kalium- und Rubidiumalauns. Auffällig ist es nun, daß wir einen gleichen Gang auch bei den Äquivalentvolumina der Alaune feststellen können, die ja ein Maß für die Dichte der Packung darstellen. Auch bei diesen erfolgt eine regelmäßige Zunahme in der Richtung K—Rb,

Tabelle 4
Daten des charakteristischen Dubletts bei $t = -190^{\circ}\text{C}$

R ⁱ	Sulfate: $\text{R}^i\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$					Selenate: $\text{R}^i\text{Cr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{aq}$			
	K	Rb	Tl	(NH ₄)	(NH ₄ OH)	K	Rb	Tl	
λ von I (ÅE)	6708,67	6691,77	6693,00	6697,78	6712,80	6710,19	6701,03	6701,27	
λ von II (ÅE)	6697,85	6690,87	6691,95	6693,22	6702,60	6708,37	6699,04	6699,14	
$\Delta\lambda$ (ÅE)	10,82	0,90	$\approx 1,05$	4,56	10,20	1,82	1,99	2,14	
Korrektion ΔE	—	0,24	0,28	—	—	0,06	0,08	0,02	
$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	24,0	2,00	2,40	10,20	22,66	4,04	4,43	4,74	
$2\delta_1$ (ÅE)	4,60	1,68	1,82	$\approx 4,3$	1,97	1,40	1,70	1,52	
$2\delta_{II}$ (ÅE)	$\approx 5,0$	1,42	1,45	3,80	1,92	1,52	1,74	1,47	
$\frac{\mathcal{N}_{I+II}}{\mathcal{N}_{I+II}} \cdot \frac{1}{N}$	$5,4 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^{13}$	$5,2 \cdot 10^{13}$	$6,1 \cdot 10^{13}$	$12,5 \cdot 10^{13}$	$6,3 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$4,9 \cdot 10^{13}$	
	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	
$\frac{k_I}{k_{II}}$	$\approx 1:2$	1:1,01	1:1,04	1:1,16	1,03:1	1,07:1	1,06:1	1,04:1	

während die Werte für den TiCr- und $(\text{NH}_4)\text{Cr-Alaun}$ zwischen denen für K- und Rb-Alaun liegen.

R^1	K	Rb	Tl ¹	(NH_4)	
Äquivalentvolumina $= M/d$, wo	274,6	280,3	278,0	278,0	Sulfate
M Molekulargew.	285,3	288,2	*)	288,3	Selenate
d Dichte					

*) Dichtebestimmung unsicher.

β) Abstand der Dublett Komponenten:

Der Abstand der Dublett Komponenten $\Delta\lambda$ in ÅE oder $\Delta\nu$ in cm^{-1} (vgl. Tab. 4) schwankt je nach Art des Alauns in ziemlich weiten Grenzen. Wenn man von den etwas herausfallenden KCr- und $\text{NH}_4\text{-Cr-Sulfaten}$ zunächst absieht, ist der Abstand bei den RbCr- und TiCr-Sulfaten am kleinsten, nimmt dann bei den Selenaten in der Reihenfolge K—Rb—Tl zu, bis schließlich bei dem Hydroxylaminchromsulfat die Komponenten vollkommen getrennt sind. Nur bei letzterem ist daher der auf den Registrierkurven direkt gemessene Abstand frei von dem „Schrumpfungseffekt“. Bei den übrigen wäre die Voraussetzung für eine Ermittlung des wahren Dublett Abstandes eine vollkommene Symmetrie der beiden Komponenten. Da diese Voraussetzung jedoch bei den Selenaten sowie dem RbCr- und TiCr-Sulfat nicht erfüllt ist, wurden in die Tabelle die direkt gemessenen (unkorrigierten) Abstände aufgenommen und in einer zweiten Zeile der geschätzte Schrumpfungseffekt (Korrektion) in ÅE eingetragen. Ebenso ist dort $\Delta\nu$ der unkorrigierte Abstand in $[\text{cm}^{-1}]$.

Bei dem Kaliumchromsulfat werden die Begleiter der Komponente (II) (Kurve 13) auf der Photometerkurve nicht getrennt, obwohl sie okular bereits recht gut zu erkennen sind. Da die beiden Komponenten (I) und (II) bei diesem Alaun aber ziemlich symmetrisch sind, war es möglich, durch Zusammensetzung mehrerer symmetrischer Kurven (deren Summationskurve wiederum die Kurve 13 ergeben mußte), die wahren Abstände der Begleiter von der Hauptlinie (II) bis auf eine Unsicherheit von ± 10 Proz. zu ermitteln. In gleicher Weise wurde der Abstand des einen rotseitigen Begleiters der Komponente (I) des $(\text{NH}_4)\text{Cr-Sulfates}$ gefunden.

γ) Halbwertsbreite:

Die ganzen Halbwertsbreiten der Kurven des Absorptionskoeffizienten der beiden Dublett Komponenten (I) und (II) sind im folgenden mit $2\delta_I$ bzw. $2\delta_{II}$ bezeichnet (vgl. Tab. 4). Sie konnten nur bei dem Dublett des $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ direkt aus der Kurve des Absorptionskoeffizienten entnommen werden, da nur bei diesem Alaun die Komponenten genügend weit getrennt und annähernd symmetrisch sind. In allen anderen Fällen sind dann die Halbwertsbreiten erst dann exakt zu bestimmen, wenn es gelingt, die Komponenten, die zu der gemessenen Intensitätsverteilung beitragen, analytisch zu trennen. Bei den Dubletten der untersuchten Selenate erscheint dies in erster Näherung ziemlich einfach möglich durch Spiegelung der Außenseiten an den Ordinaten durch die (korrigierten) Maxima, unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß die Summe der gespiegelten Ordinaten stets die experimentell gefundene Summationskurve ergeben muß. Es ergab sich jedoch dann, daß der Abfall an einer der äußeren Seiten stets langsamer erfolgt, als es der resultierenden Intensität im Innern des Dubletts entspricht, und es bleibt ungewiß, ob die daraus folgende Unsymmetrie der Komponenten einer unsymmetrischen Linienverbreiterung im Kristall oder einer weiteren, im Innern des Dubletts liegenden schwachen Komponente zuzuschreiben ist. Bei der nicht willkürfrei möglichen Zerlegung wurde daher als Maß für die Halbwertsbreite der doppelte Wert des in halber Höhe gemessenen Abstandes der Ordinate durch das Komponentenmaximum von der Außenbegrenzung gewählt (vgl. Kurve 22). Dieser Definition, die den Vorteil hat, daß sie experimentell jederzeit nachzuprüfen ist, entsprechen die in Tab. 4 angegebenen Halbwertsbreiten der Selenate und des RbCr - und TiCr -Sulfats. Die wahren Werte der Halbwertsbreiten werden stets etwas kleiner sein; größenordnungsmäßig ist die Differenz zwischen 2δ und seinem wahren Wert gleich dem geschätzten Schrumpfungseffekt.

Bei dem Liniengebilde (I, II) des Kaliumchromsulfats (Kurve 13) wurde die Halbwertsbreite der Komponente I direkt aus der Absorptionskurve ermittelt, da die Intensitätsverteilung dieser Komponente durch die andere fast nicht gestört wird. Die angegebenen Werte für die Breiten der Komponente (II) und ihrer Begleiter wurden den Kurven, in die die Registrier-

kurve 13 analytisch zerlegt wurde, entnommen und sind daher mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Dasselbe gilt auch für die Angabe über die Halbwertsbreite des Dubletts vom Ammoniumchromsulfat.

δ) *Intensitätsverhältnisse:*

Das richtige Maß für die Intensität der Absorptionslinien ist die Fläche der Absorptionskurve, d. h. das Integral $\int_0^{\infty} k(v) dv$.

Diesem proportional ist die Zahl \mathfrak{N} der klassischen Ersatzoszillatoren im Kubikzentimeter (vgl. S. 208). Dementsprechend sind in Tab. 4 als Maß für die Intensitäten des Gesamtdubletts die Zahlen \mathfrak{N}_{I+II} eingetragen. Bis auf das Dublett des Hydroxylaminchromsulfats (Kurve 15), das etwa die doppelte Intensität des Durchschnitts besitzt, stimmen die so gefundenen Werte für \mathfrak{N} in ziemlich engen Grenzen überein. In analoger Übereinstimmung steht damit auch das Verhältnis \mathfrak{N}/N der Zahl der absorbierenden Oszillatoren zur Zahl N der im Kubikzentimeter vorhandenen Chromatome (bzw. -komplexe), da sich das Verhältnis M/d (Molekulargewicht : Dichte) bei den verschiedenen Alaunen nur in geringem Maße ändert.

Infolge der nicht willkürfrei möglichen Zerlegung des Dubletts gelang es dagegen nicht, das Verhältnis der Intensitäten der beiden Komponenten ($\mathfrak{N}_I/\mathfrak{N}_{II}$) exakt zu bestimmen. Bei dem Dublett des $(\text{NH}_2\text{OH})\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ konnte die Lage und Größe der zwischen den Komponenten liegenden schwachen Linie einigermaßen genau geschätzt werden, und dann ergab sich das Intensitätsverhältnis $\frac{\mathfrak{N}_I}{\mathfrak{N}_{II}} = 1,07$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 2 Proz. Bei dem Kaliumchromsulfat ergab sich größenordnungsgemäß das Verhältnis der Komponenten $\frac{\mathfrak{N}_I}{\mathfrak{N}_{II}} = 1 : 2$, wenn von \mathfrak{N}_{II} vorher die geschätzte Größe der Begleiter a, b und c abgezogen wurde (\mathfrak{N}_{II} mit diesen Begleitern ergibt ein Verhältnis $1 : 3!$).

Bei allen anderen Alaunen ist das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten nahezu gleich $1 : 1$; wahrscheinlich ist bei den untersuchten Selenaten vielleicht eine etwas größere Intensität der längerwelligen Komponente, die Abweichung von dem Verhältnis $1 : 1$ kann aber nur von der Größenordnung der Fläche sein, mit der das Dublett von einer

vollkommen symmetrischen Form abweicht, d. h. im Maximum 6—8 Proz.

Zur weiteren Charakterisierung der Dublettkomponenten wurden in Tab. 4 schließlich noch die Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten in den Komponentenmaximis (k_I/k_{II}) angegeben, die allerdings auch nur einen größenordnungsmäßigen Schluß auf das Intensitätsverhältnis erlauben.

ε) *Verhältnis der Intensität der Linien zur Intensität der kontinuierlichen Absorption:*

Wie Tab. 4 zeigt, ist das Verhältnis \mathfrak{R}/N für das charakteristische Dublett außerordentlich klein, im Durchschnitt gleich $2,4 \cdot 10^{-8}$, doch scheint dies ganz allgemein für alle Absorptionslinien von Kristallen zuzutreffen. Um nun die Frage zu entscheiden, ob vielleicht die Zahl \mathfrak{R} der der kontinuierlichen Absorption entsprechenden Ersatzoszillatoren wenigstens annähernd mit der Zahl der vorhandenen Cr-Atome zusammenfällt, wurde die Fläche der Absorptionskurve der kontinuierlichen Absorption im sichtbaren Spektralgebiet ermittelt und daraus $\frac{\mathfrak{R}_{\text{kontn.}}}{N} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Aus Messungen früherer Beobachter (17) ist bekannt, daß im Ultraviolett bei 3600 ÅE die kontinuierliche Absorption wieder geringer und allmählich Null wird. Man darf daher wohl annehmen, daß der noch zur kontinuierlichen Absorption gehörende, im Ultraviolett gelegene Teil der Fläche des Integrals $\int_0^{\infty} k(\nu) d\nu$ den dreifachen Betrag der im sichtbaren gemessenen Fläche nicht übersteigt. Im Maximum wird daher das Verhältnis der absorbierenden Oszillatoren zur Zahl der vorhandenen Cr-Atome auch für das kontinuierliche Spektrum nur den Wert 10^{-3} annehmen können. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß die stärkste Absorption im fernen Ultraviolett unterhalb 2200 ÅE liegt.

B. *Die äquidistante Linienfolge.*

Charakteristisch für die Mehrzahl der Cr-Alaune ist ferner das Auftreten einer Reihe von Linien mit innerhalb der Meßgenauigkeit gleichen Abständen, die in dem Bereich zwischen 6400 und 6300 ÅE liegen, also gerade dem Gebiet, in dem die kontinuierliche Absorption stark zunimmt. In

den Tabellen und auf den Kurven tragen diese Linien die Bezeichnung 21—30.

Besonders deutlich tritt die äquidistante Linienfolge bei dem KCr-Selenat auf, bei dem sich auf den Originalplatten etwa 12 Linien verfolgen lassen. Kurve 21 zeigt einen Ausschnitt aus einer Registrierung der Linienfolge, auf der man auch erkennt, daß der 5. Linie nochmals ein Dublett überlagert ist. Genau meßbar sind insgesamt 8 Linien mit einem konstanten Wellenzahlenabstand $\Delta \nu = 43 \text{ cm}^{-1}$ (entsprechend einem mittleren $\Delta \lambda$ von $17,4 \text{ \AA}$). Die starke Änderung der kontinuierlichen Absorption macht die Messung der Intensität und der Halbwertsbreite dieser Linien sehr unsicher, schätzungsweise beträgt die Intensität etwa $\frac{1}{10}$ der des Dubletts (II, I) und die Halbwertsbreite etwa $\frac{1}{4}$ des Linienabstandes.

In gleicher Weise konnte die äquidistante Linienfolge bei dem RbCr-Selenat ausgemessen werden, bei dem die Wellenzahldifferenz $44,2 \text{ cm}^{-1}$ (entsprechend einem $\Delta \lambda$ von $17,85 \text{ \AA}$.) beträgt.

Bei dem RbCr- und dem TlCr-Sulfat sind diese Linien infolge der zunehmenden kontinuierlichen Absorption nur sehr schwach, so daß die Wellenlängenangaben in Tab. 1 mit einem Fehler von $\pm 1 \text{ \AA}$ behaftet sein können, und bei dem KCr-, NH_4Cr - und $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cr}$ -Sulfat ist aus dem gleichen Grunde nichts mehr von ihnen zu erkennen.

C. Sonstige Regelmäßigkeiten.

Bemerkenswert sind ferner noch die stärkeren Liniengebilde (7, 8), (11, 12), (17, 18), (19, 20) sowie 24, 25 (vgl. z. B. Kurve 8). (11, 12) und (19, 20) stimmen in ihrem Typus ziemlich überein und sind vielleicht zusammen mit (24, 25) als Wiederholungen des Dubletts (I, II) anzusehen. Die Abstände zwischen je zweien nehmen dabei nach kürzeren Wellen zu ab (beim KCr-Selenat $321-301-236 \text{ cm}^{-1}$). Die Linie (7,8) des KCr-Selenats besteht, wie schon die Photometerkurve vermuten läßt, aus mehreren Komponenten, die in den Spektren des RbCr- und TlCr-Sulfats getrennt werden; sie löst sich auf in eine Hauptlinie (7) und je eine schwächere Komponente nach längeren und kürzeren Wellen (6a und 8). Umgekehrt erscheint dagegen das Dublett (11, 12) des KCr-Selenats in den Spektren dieser beiden Sulfate nicht mehr getrennt. Die starke Linie

(17, 18) tritt fast immer als Einfachlinie auf, bei der Photometrierung mit größeren Übersetzungsverhältnissen macht sich jedoch eine Unsymmetrie bemerkbar, die auf eine schwächere, nicht getrennte Komponente nach kürzeren Wellen zu schließen läßt.

Konstante Wellenzahldifferenzen waren — abgesehen von der oben erwähnten äquidistanten Linienfolge — nicht festzustellen.

3. Einfluß der Temperatur.

A. auf die Lage der Linien.

Wenn man von den Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeht, werden mit zunehmender Temperatur die Spektren der verschiedenen Alaune einfacher und einander ähnlicher, wie bereits bei der Besprechung der Registrierkurven kurz ausgeführt wurde. Die einzelnen Linien werden breiter und fließen allmählich in mehrere Absorptionsstreifen zusammen, die an die Stelle der Liniengebilde (I, II), (7, 8), (11, 12) und (17, 18) des bei -190°C erhaltenen Spektrums treten. Außerdem kommen aber auch nach längeren Wellen noch einige sehr verwaschene, schwache Absorptionsstreifen neu hinzu.

Aus diesem Grunde ist bei der Mehrzahl der Linien der Einfluß der wirklichen Temperaturverschiebung nicht exakt von einer durch Verschmelzung mehrerer Komponenten hervorgerufenen Verlagerung des Maximums zu trennen. Allein mit dem Dublett (I, II) und den Linien (11, 12) scheinen sich keine weiteren Linien zu verschmelzen, so daß wir deren Verlagerung als wahre Temperaturverschiebung ansehen können. Vor allem bei den Selenaten unterscheidet sich die Verschiebung der anderen Linien nur sehr wenig von der des charakteristischen Dubletts. In allen Fällen trat mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung nach längeren Wellen ein, die bei den Alaunen vom Typus $(\text{R}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ beim Sprung von -190° auf -78°C 7,0 ÅE und von -78°C bis $+18^{\circ}\text{C}$ 10 ÅE beträgt. Bei den Sulfaten stimmen die entsprechenden Werte nicht so gut überein. Es besteht anscheinend keine einfache gesetzmäßige Abhängigkeit der Verschiebung von der Temperatur.

B. Auf die Lage des kontinuierlichen Spektrums.

Die kontinuierliche Absorption wird mit zunehmender Temperatur wesentlich stärker nach längeren Wellen zu verschoben, ungefähr um 150 ÅE beim Übergang von $t = -190^\circ$ zu $t = +18^\circ$ C. Sie überdeckt daher mit zunehmender Temperatur immer mehr die kurzwelligeren Absorptionslinien, so daß bei Zimmertemperatur unterhalb (17) keine Linien mehr beobachtbar sind.

C. Auf die Breite der Linien.

Mit zunehmender Temperatur tritt anscheinend ausnahmslos eine Verbreiterung der Absorptionslinien ein. Die genaue Ermittlung der Halbwertsbreiten stößt aber mit zunehmender Temperatur auf immer größere Schwierigkeiten, einmal, weil durch Zusammenfließen mehrerer Linien ein Komplex entsteht, dessen Trennung in die Komponenten nicht willkürfrei möglich ist (vgl. z. B. die Liniengruppe 6, 7, 8, 9 in Kurve 9, 10 und 11), dann aber auch, weil die starke Rotverschiebung der kontinuierlichen Absorption eine für alle Temperaturen übereinstimmende Definition des Liniengrundes unmöglich macht (vgl. Kurve 2 und 3 bzw. 10 und 11).

Einigermaßen vergleichbar sind nur die Messungen der Halbwertsbreiten an Aufnahmen bei $t = -190^\circ$ und $t = -78^\circ$ C.

Tabelle 5

Einfluß der Temperatur auf Linien des $\text{RbCr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Linie		-190° C	-78° C	$+18^\circ$ C
(I + II)	λ_m (ÅE)	6700,03	6706,9	6716,0
	\mathfrak{R}	$4,8 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	$\approx 3,3 \cdot 10^{13}$
	\mathfrak{R}/N	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$\approx 1,6 \cdot 10^{-8}$
	2Δ (ÅE)	3,85	7,3	$\approx 11,0$
	k [cm^{-1}]	5,1	2,1	$\approx 0,88$
(7, 8)	λ_m (ÅE)	6615,5	6625,0	6635,5
	\mathfrak{R}	$6,5 \cdot 10^{13}$	$\approx 9 \cdot 10^{13}$	
	\mathfrak{R}/N	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$\approx 4,3 \cdot 10^{-8}$	
	2Δ (ÅE)	15,6	29,0	
	k [cm^{-1}]	1,9	1,3	
(11, 12)	λ_m (ÅE)	6559,0	6569,2	6579,8
	\mathfrak{R}	$6,7 \cdot 10^{13}$	$5,7 \cdot 10^{13}$	
	\mathfrak{R}/N	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	
	2Δ (ÅE)	12,8	15,6	
	k	1,8	1,3	

Bei diesen Temperaturen ergab sich als Verhältnis der Halbwertsbreiten der Linie (11, 12) im Mittel 1,2, so daß für diese Linie die Zunahme der Linienbreite ziemlich genau proportional \sqrt{T} geht, wo T die absolute Temperatur ist. Für die anderen stärkeren Linien erscheint eine gleiche Abhängigkeit von der Temperatur (nach Zerlegung in die Komponenten bei -190°) als sehr wahrscheinlich. Es gilt also für die Linie (11, 12) genau und für die Halbwertsbreiten aller übrigen Linien mit großer Wahrscheinlichkeit das gleiche \sqrt{T} -Gesetz, das Becquerel (18) an den Absorptionsbanden der seltenen Erden experimentell gefunden und Herzfeld (19) theoretisch begründet hat.

Als Beispiel ist in Tab. 5 der Einfluß der Temperatur auf die Bestimmungsstücke der Linien (I, II), (7, 8) und (11, 12) des RbCr-Selenats zusammengestellt. 2A ist dabei die ganze Halbwertsbreite der Linie und k der Absorptionskoeffizient in $[\text{cm}^{-1}]$ im Maximum.

D. Auf die Intensität der Linien.

Die Ausmessung der Photometerkurven für die Bestimmung der Intensität der Linien wird bei höheren Temperaturen ebenfalls unsicherer, da, wie unter C ausgeführt, der Liniengrund, also die untere Begrenzung des Integrals $\int_0^\infty k(\nu) d\nu$ bei höheren Temperaturen nur ungenau definiert ist. Bei vorsichtiger Schätzung des Liniengrundes ergibt sich, daß die Intensität der Linien (I, II) und (11, 12) fast konstant bleibt, während die des Liniengebildes (7, 8) zunimmt mit wachsender Temperatur.

Als Beispiel für die Veränderung der Linienintensität mit der Temperatur ist in Tab. 5 für die stärksten Linien des RbCr-Selenats die Zahl \mathfrak{R} der klassischen Ersatzoszillatoren eingetragen. Die Größe der Zunahme der Linie (7, 8) kann dabei zum Teil auf die bei dieser Linie in besonders hohem Maße willkürliche Abschätzung des Liniengrundes zurückzuführen sein. Die Linie (17, 18) wird bei allen Alaunen sehr rasch schwächer mit zunehmender Temperatur, da sie immer mehr von der kontinuierlichen Absorption überdeckt wird.

VIII. Diskussion der Resultate

A. Die Frage nach dem Träger der Absorptionslinien

Wie sich aus der Tab. 1—3 ergibt, haben zwei Alaune mit wesentlich übereinstimmendem Spektrum, wie z. B. CrRb-

Sulfat und CrK-Selenat nun nichts anderes gemeinsam als das Cr, das Kristallwasser und wahrscheinlich auch das Kristallgitter. Daß das Cr-Träger ist, erscheint ziemlich ausgeschlossen, da dessen Spektrum wohl weit im Ultraviolett liegen dürfte, und da ein reines Elektronenspektrum wohl kaum solche starken Veränderungen (Starkeffekte) erfahren könnte, wie wir sie wiederum bei den Sulfaten gesehen haben. Es erscheint deshalb die Annahme gerechtfertigt, daß die Hauptbanden auf die Elektronenterme eines nicht elektrostatisch gebundenen, homöopolaren Chromkomplexes zurückzuführen sind. Dafür spricht auch noch die Tatsache, daß die violette Lösung der Chromalaune ebenfalls die Hauptbande bei 670μ aufweist, wenn auch wesentlich breiter und verwaschener.

Nun erhebt sich noch die Frage, ob es sich bei dem Träger der Banden um Chromkomplexe handelt, die normale Gitterbestandteile sind, oder um sogenannte Fehl- oder Lockerstellen. Die Möglichkeit, daß irgendwelche Verunreinigungen, also im Gitter vagabundierende Bestandteile die Ursache zu den Banden geben, erscheint ziemlich ausgeschlossen wegen der Übereinstimmung der Intensitäten bei Kristallen von so verschiedener Herkunft und Zusammensetzung. Eine Entscheidung darüber, ob es sich bei dem Träger um normale Gitterbestandteile oder um in jedem Gitter in *gesetzmäßiger Zahl* vorhandene Lockerstellen handelt, erscheint zurzeit nicht möglich. — Für die Annahme von Lockerstellen spricht jedenfalls an sich die Kleinheit des Verhältnisses \mathfrak{N}/N bei allen Linien von Kristallen, doch müßten diese Lockerstellen in gesetzmäßiger Anzahl vorhanden sein. In gleicher Weise unentschieden bleibt diese Frage auch noch für die kontinuierliche Absorption, obwohl für diese \mathfrak{N}/N größenordnungsmäßig immerhin schon gleich 10^{-3} ist. Doch wird dieses Argument wieder aufgehoben durch die Tatsache, daß auch in der wäßrigen Lösung, wo von Fehlstellen keine Rede sein kann, die Intensität der verbreiterten Linien gleich gering ist. Es sei darauf hingewiesen, daß auch die Intensität der bekannten schmalen Absorptionsstreifen der seltenen Erden in der Lösung außerordentlich gering ist. Wir neigen daher zu der Ansicht, daß es sich um normale Gittermoleküle handelt.

Wenn wir dies annehmen, so ist, wie bereits von Joos (3) im Anschluß an Ehrenfest (20) näher ausgeführt wurde, eine

einfache Deutung der äquidistanten Linienfolge durch die Überlagerung der Gitterschwingungen auf einen Elektronen- und vielleicht auch einen Molekülschwingungssprung möglich. Der Wellenzahldifferenz $\Delta\nu = 43 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ des KCr-Selenats entspräche dann eine Reststrahlenwellenlänge von 232μ . Bis jetzt liegen leider noch keine direkten Messungen und auch keine zur Berechnung ausreichenden Daten über die elastischen Eigenschaften der Chromalaune vor, so daß eine Bestätigung unserer Annahme von dieser Seite her zunächst noch nicht möglich ist.

B. Das Herausfallen des Cäsium- und Methyaminchromalauns

Die Tatsache, daß die Absorptionslinien des CsCr- und des $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Cr}$ -Alauns nur unter sich, aber nicht denen aller anderen untersuchten Alaune korrespondieren, ist wohl durch die Annahme zu erklären, daß diese beiden ein unter sich gleiches, aber von dem der übrigen Alaune verschiedenes Raumgitter besitzen. Diese Annahme gewinnt vor allem dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Cäsiumsalze in homologen Reihen verschiedentlich herausfallen; so wurde z. B. bei CsCl, CsBr und CsJ ein eigener, von dem Steinsalztyp der übrigen Alkalihalogenide abweichender Gittertyp gefunden. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß das gerade durch seine Unempfindlichkeit gegenüber isomorphem Ionenersatz ausgezeichnete Raumgitter der Alaune bei Einführung komplizierter organischer Radikale (wie hier des Methylamins) schließlich doch einmal in ein anderes Gitter übergeht. In Übereinstimmung damit steht, daß Traube (21) an Hand der Ätzfiguren den Coniinalaun nur der regulär-tetraedrischen Klasse zuordnen konnte, während sonst die Alaune allgemein dyakisdodekaedrisch, also höher symmetrisch sind.

IX. Zusammenfassung

1. Es wurde untersucht die linienhafte Absorption der Chromalaune vom Typ $\text{R}^1\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit K, Rb, Cs, Tl, (NH_4) , (NH_3OH) und (NH_3CH_3) als einwertiges Kation und vom Typ $\text{R}^1\text{Cr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit K, Rb, Tl¹ und (NH_4) , im sichtbaren Gebiet bei den 3 Temperaturen -190° , -78° und $+18^\circ \text{ C}$, sowie die kontinuierliche Absorption des KCr-Alauns bei Zimmertemperatur.

2. Der verschiedenartige Einfluß der einwertigen Kationen als Gitterpartner sowie der Ersatz des Anions $(\text{SO}_4)^{--}$ durch

(SeO_4)⁻ äußert sich im allgemeinen in Lage- und Intensitätsänderungen der Absorptionslinien unter Beibehaltung des Grundcharakters des Spektrums, so daß die in den einzelnen Alaunen korrespondierenden Linien einander zugeordnet werden konnten. Eine Ausnahmestellung nehmen die CsCr - und $(\text{NH}_3\text{CH}_3)\text{Cr}$ -Alaune ein, deren Absorptionslinien nur unter sich, aber nicht denen der anderen Alaune korrespondieren, was vermutlich dem Einfluß einer Änderung des Raumgitters zuzuschreiben ist.

3. An der Grenze der kontinuierlichen Absorption nach kürzeren Wellen zu wurde eine äquidistante Linienfolge mit einem Abstand von $\Delta\nu = 43 \text{ cm}^{-1}$ festgestellt, die unter der Annahme, daß die Träger normale Gitterbestandteile sind, durch die Überlagerung von Gitterschwingungen zu erklären sind, welche einer Reststrahlenwellenlänge von 232μ entsprechen.

4. Der Einfluß zunehmender Temperatur äußert sich übereinstimmend in einer Verschiebung der Linien und der kontinuierlichen Absorption nach längeren Wellen zu. Die Linien werden gleichzeitig breiter und fließen allmählich in mehrere verwaschene, unscharfe Absorptionsstreifen zusammen. Die Lageänderung scheint in keinem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Temperatur zu stehen, für die Halbwertsbreiten dagegen ist eine Zunahme proportional \sqrt{T} zu erkennen. Die Intensität der Linien wird durch Temperaturänderung nur in geringem Maße beeinflusst.

5. Eingehend untersucht wurde ein als charakteristisches Dublett bezeichnetes intensives und scharfes Liniengemisch nahe 6700 ÅE .

6. Die Zahl \mathfrak{N} der absorbierenden Zentren ist außerordentlich klein, aber in den einzelnen Chromalaunen nahezu konstant. Das Verhältnis \mathfrak{N}/N , der Zahl der absorbierenden zur Zahl der vorhandenen Chromkomplexe ist für das charakteristische Dublett $3 \cdot 10^{-8}$, für die kontinuierliche Absorption im sichtbaren und nahen Ultraviolett maximal 10^{-3} .

7. Als Träger der linienhaften Absorption wird ein nicht elektrostatisch gebundener, homöopolarer $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})$ -Komplex wahrscheinlich gemacht.

Diese Arbeit wurde vom Mai 1926 bis Juni 1928 im Physikalischen Institut der Universität Jena auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. G. Joos ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. Joos für die Anregung und seine dauernde freundliche Unterstützung und Beratung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso herzlich danke ich dem Direktor des Instituts, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. M. Wien für sein stetes Interesse und die Unterstützung der Arbeit mit den Mitteln des Instituts, und Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. G. Linck für die Bereitstellung eines Kristallisierkellers. Der Firma Carl Zeiss in Jena bin ich für verschiedenartige Hilfe, insbesondere Hrn. Dr. G. Hansen für die Möglichkeit, die Auswertung mit einem der neuen Zeiss'schen Registrierphotometer vornehmen zu können sowie für mannigfache Ratschläge zu größtem Danke verpflichtet.

Literaturverzeichnis

- 1) H. du Bois u. Elias, Ann. d. Phys. **27**. S. 248. 1908 und **35**. S. 617. 1911.
- 2) J. Becquerel, Kamerlingh-Onnes-Festschrift S. 268, Leiden 1922.
- 3) G. Joos, Phys. Ztschr. **29**. S. 117. 1928.
- 4a) L. Vegard u. H. Schelderup, Ann. d. Phys. **54**. S. 145. 1917.
- 4b) L. Vegard, Ann. d. Phys. **63**. S. 753. 1920.
- 4c) L. Vegard u. E. Esp, Ann. d. Phys. **85**. S. 1152. 1928.
- 5) J. M. Cork, Phil. Mag. **4**. S. 688. 1927.
- 6) P. Niggli, Phys. Ztschr. **19**. S. 225. 1918.
- 7) R. W. G. Wyckoff, Am. Journ. of Sciences **5**. S. 146. 1917.
- 8) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**. S. 397. 1918 und **59**. S. 583. 1919.
- 9) Weinland u. Krebs, Ztschr. f. anorg. Chem. **49**. S. 157. 1906.
- 10) F. Sommer u. K. Weise, Ztschr. f. anorg. Chem. **94**. S. 70. 1916.
- 11) A. Salb, Phys. Ztschr. **24**. S. 375. 1923.
- 12) G. Hansen, Ztschr. f. Phys. **29**. S. 356. 1924.
- 13) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**. S. 984. 1903.
- 14) K. Schachtschabel, Ann. d. Phys. **81**. S. 929. 1926.
- 15) G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**. S. 558. 1925.
- 16) Bjerrum, Ztschr. f. anorg. Chem. **63**. S. 140. 1909.
- 17) Byk u. Jaffe, Ztschr. f. phys. Chem. **68**. S. 323. 1909.
- 18) J. Becquerel, Phys. Ztschr. **8**. S. 929. 1907.
- 19) K. F. Herzfeld, Phys. Ztschr. **22**. S. 544. 1921.
- 20) P. Ehrenfest, Kamerlingh-Onnes-Festschrift, S. 362. Leiden 1922.
- 21) Traube, N. Jahrb. der Mineral. Beil.-Bd. **9**. S. 626. 1895.

(Eingegangen 6. Juli 1928)

5. *Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl-KBr;*

von Frida Oberlies

(Hierzu Tafel II und III)

Inhalt: I. Literatur und Problemstellung. — II. Herstellung der Kristalle aus Schmelzen. — III. Das Röntgenrohr. — IV. Justierung von Spektrometer, Kristall und Platte. — V. Auswertung der Aufnahmen. — VI. Die Messungen. — VII. Zusammenfassung.

I. Literatur und Problemstellung

Zwei Verbindungen, die in gleichen oder ersetzbaren Kristallgittern kristallisieren, haben im allgemeinen die Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden. Wenn die beiden Komponenten des Mischkristalls denselben Kristallgittertypus haben, wie das bei KCl und KBr der Fall ist, so müssen die Komponenten ähnliche Gitterdimensionen aufweisen.

Die ersten Untersuchungen an Mischkristallen wurden von L. Vegard und H. Schjelderup¹⁾ gemacht und später von L. Vegard²⁾ noch erweitert. Vegard kam zu dem Ergebnis, daß Mischkristallbildung durch Atomsstitution eintritt und nicht durch Übereinanderlagerung von homogenen Schichten. Bei Mischkristallbildung findet eine Änderung des Kristallgitters der beiden Komponenten statt. Weiterhin untersuchte er, ob die Atomsstitution eine regelmäßige oder unregelmäßige ist. Bei regelmäßiger Substitution müßten sich neue Reflexionsmaxima zeigen, die Vegard bei seinen Untersuchungen nicht fand, so daß er für eine regellose Anordnung der Atome im Mischkristall eintritt. Diesen Untersuchungen der Röntgenanalyse stellt sich G. Tammann³⁾ auf Grund

1) L. Vegard u. H. Schjelderup, *Phys. Ztschr.* 18. S. 93. 1917.

2) L. Vegard, *Ztschr. f. Phys.* 5. S. 17. 1921.

3) G. Tammann, *Ztschr. f. anorg. Chemie* 107. S. 1. 1919, *Ann. d. Phys.* 75. S. 212. 1924.

seiner Untersuchungen über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle entgegen und fordert eine regelmässige oder normale Verteilung der Komponenten. Nun zeigte M. v. Laue¹⁾ in zwei grundlegenden theoretischen Arbeiten, daß bei einer regelmässigen Verteilung neue Interferenzlinien auftreten müßten und tritt der Ansicht Tammanns entgegen, ebenso tun dies Borelius²⁾ und J. A. M. van Limpt.³⁾ Neue Interferenzlinien im Sinne Tammanns wurden auch von B. H. Broomé⁴⁾ und A. E. van Arkel⁵⁾ nicht gefunden, während E. C. Bain⁶⁾, G. Phragmén⁷⁾, C. H. Johansson und J. O. Linde⁸⁾ in ihren Untersuchungen diese nachgewiesen haben.

Vegard stellte auf Grund seiner Untersuchungen in den genannten Arbeiten und später in einer Arbeit zusammen mit Th. Hauge⁹⁾ ein Gesetz für die Änderung der Gitterdimensionen im Mischkristall des sog. Additivitätsgesetz in folgender Form auf:

$$a_m = \frac{100-p}{100} a_2 + \frac{p}{100} a_1,$$

worin a_1 , a_2 die Seitenlängen des Elementarwürfels der beiden Komponenten, a_m die des Mischkristalls und p die Anzahl Mol in Prozenten der Komponente (1) bedeutet. In anderer Formulierung mit Einführung der Anzahl der im Mischkristall vereinigten Atome n_1 und n_2 , lautet das Additivitätsgesetz nach Vegard:

$$a_m(n_1 + n_2) = n_1 a_1 + n_2 a_2.$$

Durch Untersuchungen an dem System KBr-NH₄Br von Aslak Erdal¹⁰⁾, an Cu-Au von Kirchner¹¹⁾ an CuJ-AgJ

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 56. S. 497. 1918 u. 78. S. 167. 1925.

2) Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

3) J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 46. Nr. 1. 1927.

4) B. H. Broomé, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 143. S. 60. 1925.

5) A. E. van Arkel, Physica 4. S. 33. 1924.

6) E. C. Bain, Chem. Met. Eng. 28. S. 65. 1923 u. 26. S. 655. 1923.

7) G. Phragmén, Stahl und Eisen Nr. 9. 1925.

8) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925.

9) Th. Hauge, Ztschr. f. Phys. 42. S. 1. 1927.

10) Aslak Erdal, Ztschr. f. Kristallogr. 1927.

11) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

von Thom. Barth und G. Lunde¹⁾ wurde die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes gezeigt, während Bain²⁾ an Cu-Au und Thom. Barth und G. Lunde¹⁾ an TlBr-TlJ eine Abweichung vom Additivitätsgesetz festgestellt haben. Theoretische Untersuchungen über die Dimensionsänderungen bei Mischkristallen haben H. G. Grimm und K. F. Herzfeld³⁾ gemacht, sie lassen jedoch das Additivitätsgesetz in der Formulierung von Vegard nur als Spezialfall gelten.

Die Mischkristallreihe KCl-KBr ist in den ersten Arbeiten von Vegard untersucht worden, jedoch nur in der einen Zusammensetzung von gleicher Molzahl der beiden Komponenten. Er wandte die Debeye-Scherrer-Pulvermethode an.

In vorliegender Arbeit sollte nun durch möglichst genaue Messungen an der Mischkristallreihe KCl-KBr untersucht werden, ob neue Interferenzlinien, die auf eine regelmäßige Verteilung der Atome im Mischkristall schließen lassen, auftreten. Außerdem sollte die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes von Vegard für Mischkristalle verschiedener prozentualer Zusammensetzung geprüft werden. Angewandt wurde die Bragg'sche Interferenzreflexionsmethode und damit mußten die Messungen an einem einzelnen großen Kristall und nicht nur an Kristallpulver wie bei den Untersuchungen von Vegard und anderen Forschern gemacht werden.

II. Herstellung der Kristalle aus Schmelzen

Die Mischkristalle wurden zuerst nach verschiedenen Methoden aus Lösungen gefüllt.

1. Es wurden bei verschiedenen Temperaturen gesättigte Lösungen der beiden Komponenten KCl und KBr hergestellt, ineinander gegossen und umgerührt. Die Ausscheidung der Mischkristalle durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels (Wasser) geschah bei möglichst konstanter Zimmertemperatur etwa 18°. Lösungen, die bei 18° gesättigt waren, wurden zur Bildung von Mischkristallen in einen Kellerraum (Temp. 6°)

1) Thom. Barth u. G. Lunde, *Ztschr. f. phys. Chemie* **122**, S. 293. 1926.

2) E. C. Bain, *Chem. Met. Eng.* **28**, S. 65. 1923 u. **26**, S. 655. 1923.

3) H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, *Ztschr. f. Phys.* **16**, S. 77. 1923.

gestellt. Dieses Verfahren war sehr langwierig und nahm mehrere Wochen in Anspruch.

2. Eine Mischlösung, die mit Normallösungen der beiden Komponenten hergestellt war, wurde während 10 Stunden im Wasserbad abgedampft.

3. Mittels eines Zirkulationsverfahrens der gesättigten Mischlösung wurde versucht Mischkristalle zu gewinnen. Das Verfahren ist von S. Kyropoulos¹⁾ genau beschrieben. In einem Zirkulationsgefäß befand sich gesättigte Mischlösung der beiden Komponenten. An einer Stelle des Gefäßes wurde durch eine Heizdrahtumwicklung die Lösung konstant auf der Sättigungstemperatur gehalten. An entgegengesetzter Stelle des Gefäßes wurde mit Leitungswasser gekühlt, so daß an dieser Stelle die Lösung übersättigt war und Kristalle zur Ausscheidung kommen konnten. Auch bei diesem Versuch dauerte es mehrere Wochen bis sich kleinste Kristalle bildeten.

Alle derartigen Versuche, Mischkristalle aus Lösungen zu fällen, waren deshalb negativ, weil die Kristalle höchstens eine Größe von 1–2 mm² hatten und durchwegs Einschlüsse und unregelmäßige Spaltflächen zeigten.

Es wurde nun dazu übergegangen, die Mischkristalle aus Schmelzen auf folgende Weise herzustellen: Die beiden Komponenten wurden nach Molprozenten des Mischungsverhältnisses abgewogen und miteinander vermengt. Dieses Gemisch wurde in einem Platintiegel im elektrischen Ofen geschmolzen. Der Platintiegel, der zur Verfügung stand, konnte etwa 50 g Substanz aufnehmen. Der elektrische Ofen bestand aus einem für Heizzwecke besonders geeigneten Porzellanrohr mit einer Umwicklung von Chromnickeldraht. Die Umhüllung des Porzellanrohres war aus Magnesia und Asbest. Der elektrische Ofen war so zusammengesetzt, daß er in kurzer Zeit wieder auseinander genommen werden konnte, was öfters geschehen mußte, da der Heizdraht aus Chromnickel durch die starke Inanspruchnahme bei hohen Temperaturen manchmal durchbrannte. Nachdem das Gemisch im Platintiegel geschmolzen war, wurde es mit einem Rührer aus Platindraht umgerührt. Zugedeckt war der Ofen mit einem Porzellan-

1) S. Kyropoulos, *Ztschr. f. Phys.* **40**, S. 618. 1927.

deckel, durch den ein Thermoelement, der die Temperatur der Schmelze anzeigte, bis nahe an die Schmelzsubstanz eingeführt war. Die Schmelze wurde auf eine Temperatur von 850° bis 900° gebracht und innerhalb 2—3 Wochen sehr langsam abgekühlt. Besonders wurde in der Nähe des Erstarrungspunktes der Schmelze auf sehr langsames Abkühlen geachtet, dieses wurde durch Regulieren eines Widerstandes in der Heizvorrichtung ermöglicht. Nach vollständiger Abkühlung war die gesamte Substanz zu einem großen Kristall geworden, der am Tiegel haftete und nur durch vorsichtiges Drücken am Tiegel in größeren Stücken herausgenommen werden konnte. Beim Spalten der Kristalle zeigten sich gute ebene Flächen und die Kristalle behielten eine Größe von $1-2\text{ cm}^2$. Um hygroskopischen Einflüssen vorzubeugen, wurden die Spaltflächen mit Zaponlack überzogen. Nur bei einigen wenigen Aufnahmen wurden die Spaltflächen nachgeschliffen. Von den so gewonnenen Kristallen wurden Bragg-Aufnahmen gemacht. Damit sich Spannungen und Unregelmäßigkeiten im Kristall ausgleichen konnten, wurden die Kristalle nochmals im elektrischen Ofen für mehrere Stunden auf höhere Temperatur gebracht und wieder langsam abgekühlt. Von diesen Kristallen wurden dann Vergleichsaufnahmen gemacht, deren Resultate in den Tabellen angegeben sind.

Als bereits die Mischkristalle aus den Schmelzen, wie oben beschrieben, gewonnen waren, erschien eine Arbeit von F. Krüger, O. Reinkober und E. Koch-Holm¹⁾ die zur Herstellung von Mischkristallen folgendes Verfahren angeben: In einem Platintiegel wurde die aus den beiden Komponenten gemischte Substanz auf 850° erhitzt und geschmolzen. Bei langsamer Abkühlung kristallisieren unter ständigem Umrühren Mischkristalle aus. Bei 700° wurde die Substanz in festem Zustand mit Tetrachlorkohlenstoff von 0° abgeschreckt.

Nach diesem Verfahren wurden nun ebenfalls Mischkristalle hergestellt, die jedoch wegen ihrer Kleinheit (1 mm Kantenlänge) für Anwendung der Braggschen Methode nicht geeignet waren.

1) F. Krüger, O. Reinkober und E. Koch-Holm, *Ann. d. Phys.* 85. S. 110. 1928.

III. Das Röntgenrohr

Die Aufnahmen wurden mit einem Metallröntgenrohr gemacht, das in der Werkstatt des Instituts hergestellt worden war. Das Röntgenrohr war aus einem $\frac{1}{2}$ mm starken zylindrischen Messingrohr gemacht und von einem Kühlmantel umgeben. Durch einen Porzellanisolator war die Glühkathode eingeführt und somit für hohe Spannungen durchschlagssicher. Der Porzellanisolator war auf dem Messingrohr aufgekittet und ermöglichte in kurzer Zeit das Erneuern der Glühspirale, die aus 0,3 mm dickem Wolframdraht mit der Hand hergestellt wurde. Gekühlt wurde die Kathode mit einem Ventilator, die Antikathode — ein Kupferblock — hatte Wasserkühlung. Der Spalt von 0,2 mm Weite saß an der inneren Röhrenwand und war nach außen in etwa 1 cm Entfernung durch eine 0,03 mm dicke Aluminiumfolie auf breite Unterlage gekittet, abgedichtet. Das Hochvakuum wurde wie üblich mit einer Gaede- und einer Diffusionspumpe hergestellt, die Quecksilberdämpfe mit Kohlensäurekältemischung ausgefroren. Als Hochspannungsquelle diente ein Induktor, der mit Wechselstrom gespeist wurde. Das Röntgenrohr konnte mit 20—30 kV und 30—40 mA dauernd belastet werden. Die Belichtungszeit der Aufnahmen lag zwischen 1—3 Stunden.

IV. Justierung von Spektrometer, Kristall und Platte

Die Drehachse des Spektrometers wurde durch eine genau zentrierte Nadel, die auf einer dreikantigen Messinghohlbüchse saß, dargestellt. Genau zentriert war die Nadel dann, wenn auf einem vertikal hinter die Nadel gestellten Papierschirm und bei Beleuchten der Nadel senkrecht zum Schirm, der Nadelschatten beim Drehen der Spektrometerachse keine Schwankungen zeigte. Mittels des Fluoreszenzschirmes wurde der Nadelschatten in die Mitte des vom Spalt ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündels gebracht. Eine zweite genau zentrierte Nadel, die auf dem Spektrometerarm saß, der später die Kassette mit Platte trug, wurde mit der ersten Nadel durch Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm in Deckung gebracht. Bei der Deckung der Nadeln konnte ein Abweichen von $\frac{1}{4}$ der Nadeldicke noch genau beobachtet werden. Durch wiederholte Einstellungen, indem man die zweite Nadel einmal

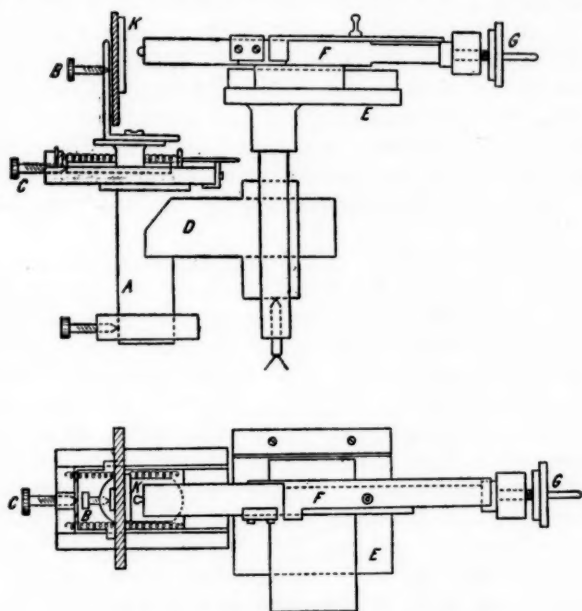
von der einen dann von der anderen Seite bis zu der Stellung, wo sie in Deckung waren, hineindrehte und Bildung der Mittelwerte, wurde der Fehler noch reduziert. Damit war der Zentralstrahl Spalt-Spektrometerachse (1. Nadel)—2. Nadel gekennzeichnet. Durch eine in etwa 3 m Entfernung aufgestellte kleine Lampe konnte in umgekehrter Richtung der Zentralstrahl optisch dargestellt werden. Die kleine Lampe mußte genau in die Lage gebracht werden, daß sich auf einem Papierschirm an der Röntgenröhre die Schattenbilder der Nadeln wieder deckten. Der Nadelschatten war hier bei parallelem Licht gleich der Dicke der Nadel. Die Abweichung des Zentralstrahles von der Spektrometerachse hatte als größten Wert 0,1 mm, dieser machte sich im Wert der gemessenen Gitterkonstante mit 0,2 Proz. bemerkbar. Ein Spalt zwischen Lampe und 2. Nadel blendete auf diese Weise ein entgegen dem Röntgenstrahlbündel verlaufendes Lichtzentralstrahlenbündel aus und mit ihm wurde die weitere Justierung vorgenommen. Durch Reflexion des Lichtzentralstrahlenbündels an einer planparallelen Glasplatte auf dem Kristalltisch und Drehen um 180° konnte festgestellt werden, ob der Lichtzentralstrahl genau senkrecht zur Achse verlief.

Eine dreikantige Messinghülse *A* erlaubte es den Kristallhalter, Fig. 1, fest auf die Spektrometerachse aufzukleppen. Der Kristall *K* war am Kristallhalter mit Klebwachs befestigt. Mittels Reflexion des Lichtzentralstrahles an der Spaltfläche des Kristalls wurde der letztere durch Änderung der Anschlagschraube *B* parallel der Drehachse des Spektrometers gestellt. Fehler beträgt $\frac{1}{300}$. Die Einstellung des Kristalls in die Spektrometerachse auf 0,05 mm genau, geschah wieder mit dem Lichtzentralstrahl und dem dabei mit Lycopodiumsamen bestäubten Kristall mit Hilfe einer Schlittenverschiebung (betätigt durch *C*), wie das in einer Arbeit von E. Wagner¹⁾ ausführlich beschrieben ist.

Um die Bedingung der Fokussierung zu erfüllen, mußte genau der Abstand Spalt-Kristall und andererseits Kristall-Platte ermittelt werden können. Der Kristallhalter trug senkrecht zur Spaltfläche des Kristalls einen dreikantigen Arm *D*, auf

1) E. Wagner, Ann. d. Phys. 49. S. 631. 1916.

den ein Tischchen *E* aufgeschoben und festgeschraubt wurde. Auf dieses Tischchen wurde eine nach dem Prinzip des Endmaßes hergestellte Längenmeßvorrichtung im Rechtwinkelschlag aufgesetzt. Am Ende des Meßstabes befand sich ein Stift, der durch die Mikrometerschraube *G* herausgedreht



Kristallhalter und Längenmeßvorrichtung

Fig. 1

werden konnte. Man stellte nun den Meßstab auf feine Berührung mit der Spaltfläche des Kristalls und der den Spalt abdeckenden Aluminiumfolie ein. Nach Umschwenkung des Kristallhalters um 180° wurde nun auf Berührung mit der Spaltfläche des Kristalls und der senkrecht zum Spektrometerarm gestellten photographischen Platte eingestellt. Nach vorsichtigem Abnehmen des Meßstabes erfolgte die Ausmessung desselben auf der Teilmaschine (Fehler $\pm 0,02$ mm). Der Abstand Kristall-Spalt war nicht bei allen Aufnahmen genau

derselbe. Da nämlich der Spalt im Innern des Röntgenrohres saß und bei Erneuern des Glühfadens der Brennfleck sich manchmal etwas verlagerte, so mußte das Spektrometer danach eingestellt und neu orientiert werden. Dies wurde dann bei den Auswertungen der Platten entsprechend in Betracht gezogen.

Zu den Aufnahmen wurden Neo-Röntgenplatten und -filme der Firma C. Schleussner verwendet. Sie befanden sich bei den Aufnahmen in einer normalen photographischen Kassette, bei der eine Seite herausgeschnitten und durch 0,03 mm dicke Aluminiumfolie abgedeckt war. Die Platten und Filme lagen direkt hinter der Aluminiumfolie und waren leicht an diese angeedrückt, was für die Abstandsmessung Kristall-Platte (Film) wichtig war.

Die oben beschriebene Justierung des Kristalls diente vorläufig nur zur Abstandsmessung, da die Fixierung der Spur der Fluchtlinie des Röntgenstrahles auf der photographischen Platte eine nochmalige Abnahme des Kristallhalters erforderte. Für die Röntgenaufnahmen wurde die Justierung des Kristalls nochmals erneuert. Die genaue Fixierung der Fluchtlinie relativ zur photographischen Platte wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Nach Festlegung des Abstandes Spektrometerachse-photographische Platte wurde die genau zentrierte Nadel unter sorgfältiger Kontrolle nochmals auf die Spektrometerachse aufgesetzt. Nachdem die photographische Platte vorübergehend durch einen Fluoreszenzschirm ersetzt war, wurde zwischen Nadel und Platte ein Bleischirm gebracht, der durch zwei kleine in einer Vertikalen liegende rechteckige Blenden den Nadelschatten auf dem Fluoreszenzschirm erkennen ließ. (Fig. 2a.) Nachdem die Platte in den Plattenhalter wieder eingeschoben war, wurde sie mit dem Spektrometerarm um gleiche, am Spektrometer abzulesende Winkelbeträge nach beiden Seiten geschwenkt (Stellung II und III) und jedesmal im Primärröntgenlicht kurz belichtet. Fig. 2b (übertrieben gezeichnet): Stellung II Aufnahme der rechten übereinanderliegenden Marken, Stellung III: Aufnahme der linken Marken. Die Mitte der beiden Nadelbilder ergab auf 0,01 mm genau die Spur der Fluchtlinie, die gleichzeitig bei der Ausphotometrierung der Linien ausgemessen wurde. Aus der Stellung I

wurde nun die Platte auf den Winkel 2φ eingestellt, berechnet nach der bekannten Formel:

$$n\lambda = 2d \sin \varphi,$$

wo n die Ordnungszahl, λ die Wellenlänge, φ den Reflexionswinkel und d die Gitterkonstante bedeutet.

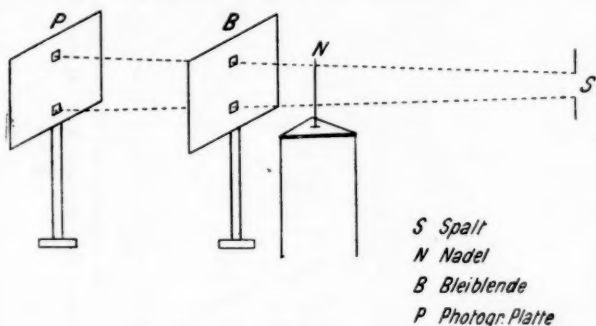


Fig. 2a

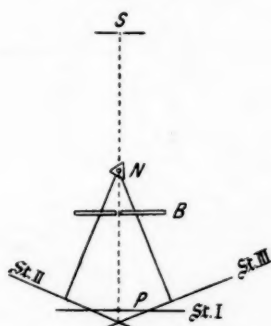
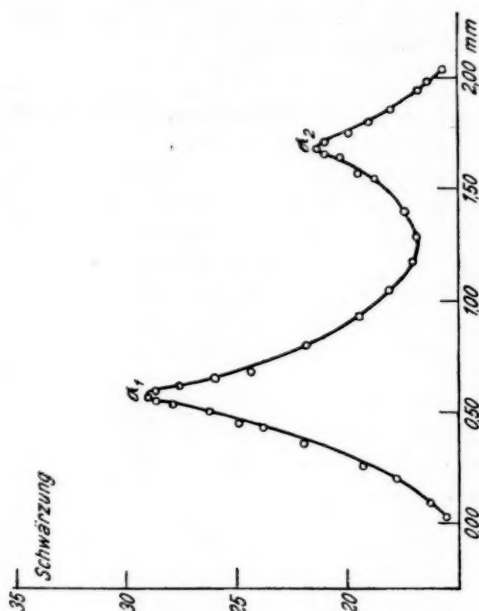


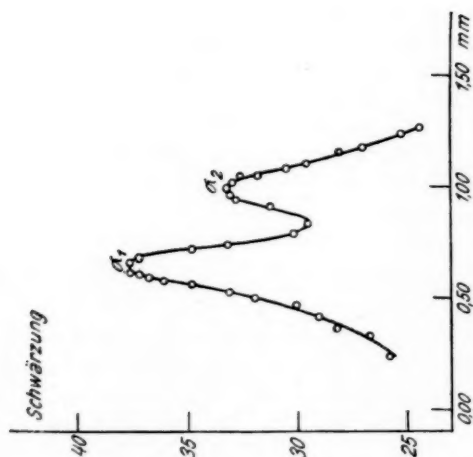
Fig. 2b

Das Durchdrehen des Kristalls durch seinen Winkelbereich geschah automatisch. Auf einer mit Motor angetriebenen horizontal laufenden Scheibe war exzentrisch ein Stift angebracht, der bei jeder Scheibenumdrehung einen senkrecht zur Spektrometerachse mit dem Kristallhalter verbundenen langen Stab mitnahm und so eine periodische Schwenkung des Kristalltisches herbeiführte. Erschütterungen



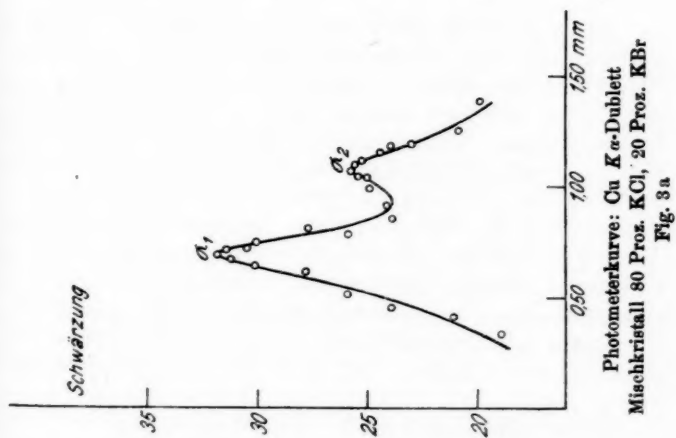
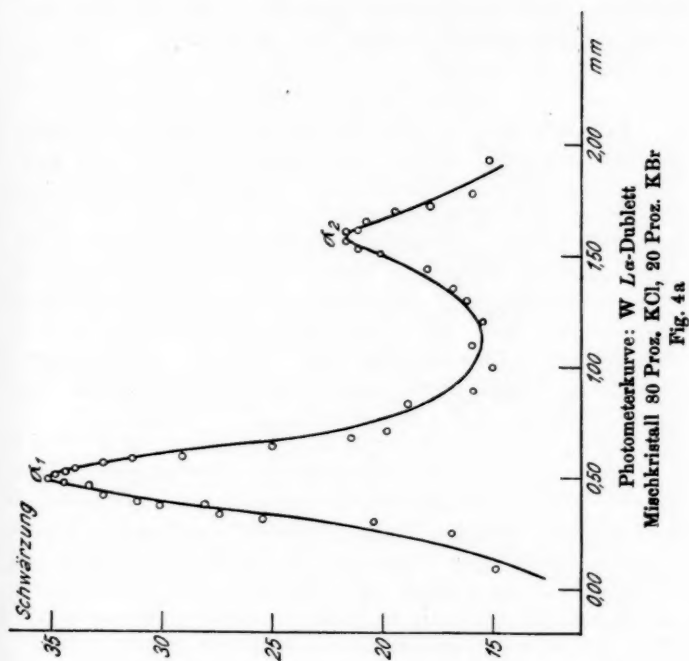
Photometerkurve: W La-Dublett
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

Fig. 4



Photometerkurve: Cu K α -Dublett
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

Fig. 8



konnten durch zweckmäßige Anordnung des Getriebes auf einem Nebentisch vom Spektrometer ferngehalten werden.

V. Auswertung der Aufnahmen

Die Aufnahmen wurden alle mit einer Kupferantikathode gemacht, somit mit der Cu K -Strahlung. Jedoch machte sich auch sehr stark die WL -Strahlung bemerkbar; durch das Zerstäuben des Wolfrandrahtes der Glühspirale war nach kurzer Zeit schon die Antikathode mit einer Wolframschicht überzogen. Die Aufnahmen wurden in 2. und 3. Ordnung gemacht und zeigen das Cu $K\alpha$ -Dublett, das $WL\alpha$ -Dublett und die meisten auch die Cu $K\beta$ -Linie. Die Ausmessung der Platten und Filme geschah mit einem Hartmannschen Photometer. Die beigefügten Photometerkurven zeigen das Cu $K\alpha$ -Dublett und das $WL\alpha$ -Dublett einer Aufnahme an dem Mischkristall 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr. (Fig. 3 und 4.)

In Fig. 3a und 4a sind Photometerkurven gezeigt, die eine weniger genaue Ausmessung wiedergeben. Die Ungenauigkeit lag bei derartigen Photometerkurven im Gebiet der geringeren Schwärzung, durch die eine genaue Einstellung im Photometer nicht möglich war. Die Meßpunkte der Maxima der Schwärzung, auf die es in diesem Falle ankam, sind jedoch bei allen ausgemessenen Linien sehr genau erhalten worden.

Nachdem durch photometrische Ausmessung der zum Primärstrahl symmetrisch liegenden vier Hilfsmarken die Fluchtlinie der Ebene Primärstrahl-Spektrometerachse auf der Platte fixiert war, konnten die Abstände der einzelnen Interferenzlinien auf diese Fluchtlinie bezogen werden. Die Platte war von der Fluchtstellung aus um einen Winkel 2φ in die Aufnahmestellung gebracht, der sich aus einem vorläufigen Wert der Gitterkonstanten für KCl, entnommen der Arbeit von E. Wagner¹⁾ vermöge der Bragg'schen Beziehung errechnete. Aus der photometrischen Ausmessung der Linien ergab sich ein neuer, etwas veränderter Wert $2\varphi_1$, dessen Differenz δ von 2φ direkt aus der Linienverschiebung ermittelt werden konnte. Mit Hilfe des neuen $2\varphi_1$ -Wertes

1) E. Wagner, a. a. O.

konnte die Gitterkonstante des Mischkristalls berechnet werden. Als Beispiel ist in folgender Tabelle die Auswertung der Aufnahme an dem Mischkristall 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr gegeben.

Tabelle 1

Linien	Abstände mm	a mm	δ	2φ	d in ÅE
Cu $K\alpha_2$. . .	28,00	+2,58	+1° 5' 7"	57° 15' 13"	3,216
Cu $K\alpha_1$. . .	27,66	+2,24	+0° 56' 32"	57° 6' 38"	3,215
Fluchtlinie . .	25,42	0,00	0° 0' 0"	56° 10' 6"	
W $L\alpha_3$	22,55	-2,87	-1° 12' 26"	54° 57' 40"	3,217
W $L\alpha_1$	21,44	-3,98	-1° 40' 26"	54° 29' 40"	3,218
Cu $K\beta$	13,42	-12,00	-5° 2' 6"	51° 8' 0"	3,218

In Kolumne 1 sind die Linien der Aufnahme angegeben, in 2 die direkten Messungen der Maxima der Linien am Photometer, in 3 die Linienabstände, bezogen auf die Fluchtlinie, in 4 der Differenzwinkel δ , in 5 der Winkel 2φ für jede Linie und in 6 die für jede Linie bestimmte Gitterkonstante d des Mischkristalls. Dabei sind mit + die Linien rechts der Fluchtlinie mit wachsendem λ bezeichnet und mit - die links der Fluchtlinie mit abnehmendem λ .

VI. Die Messungen

Die Ermittlung der Gitterkonstanten d der beiden Komponenten KCl und KBr ist in Tab. 2 und 3 niedergelegt. Der Wert von d für KCl = $3,136 \cdot 10^{-8}$ cm stimmt mit dem von E. Wagner¹⁾ gefundenen überein. Für KBr ergab sich $d = 3,295 \cdot 10^{-8}$ cm. Zum Vergleich sind noch Werte für die Gitterkonstanten aus früheren Messungen angeführt, entnommen einer Zusammenstellung von P. P. Ewald²⁾:

Für KCl wurde von W. L. Bragg $d = 3,13$ ÅE, von W. P. Davey $d = 3,13$ ÅE und später $d = 3,138$ ÅE; für KBr von R. W. S. Wyckoff $d = 3,295$ ÅE, von W. P. Davey $d = 3,30$ ÅE und später $d = 3,285$ ÅE gefunden.

Die nach Mol-Prozenten zusammengesetzten Mischkristalle und ihre Gitterkonstantenbestimmung sind aus den folgenden

2) E. Wagner, a. a. O.

3) P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen S. 297.

Tabelle 2

KCl

Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in Å
Nr. 16 ($n = 2$)	Cu $K \alpha_2$	29° 26' 5"	3,136
	Cu $K \alpha_1$	29° 20' 18"	3,137
	W $L \alpha_2$	28° 14' 39"	3,137
	W $L \alpha_1$	28° 1' 23"	3,136
	Zn $K \alpha_2$	27° 13' 46"	3,136
	Zn $K \alpha_1$	27° 9' 58"	3,137
	Cu $K \beta$	26° 17' 55"	3,135
	Cu $K \alpha_2$	47° 28' 39"	3,136
Nr. 39 ($n = 3$)	Cu $K \alpha_1$	47° 18' 52"	3,136
	W $L \alpha_1$	44° 48' 33"	3,136
	Cu $K \beta$	41° 37' 58"	3,137

Mittelwert $d = 3,1362$ Å

Tabelle 3

KBr

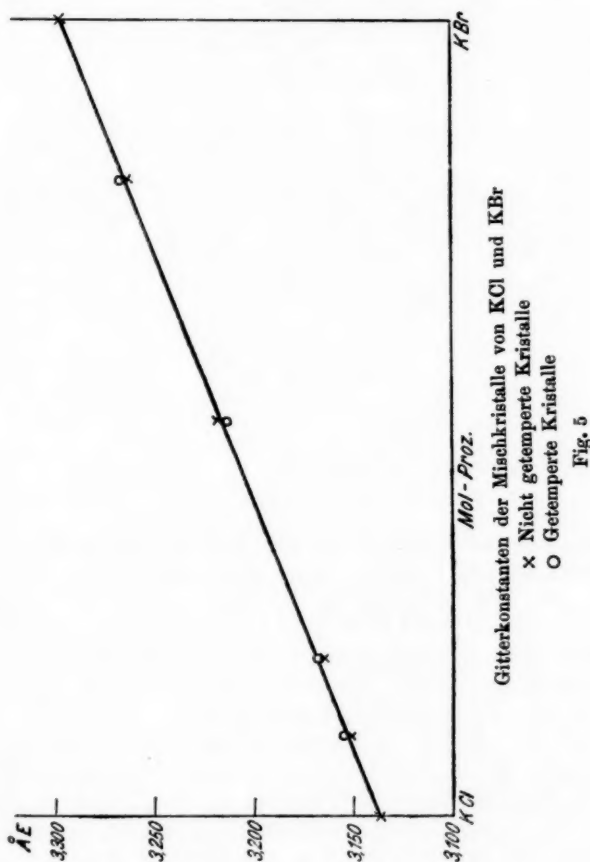
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in Å
Nr. 50 ($n = 2$)	Cu $K \alpha_1$	27° 48' 10"	3,295
	W $L \alpha_2$	26° 46' 48"	3,295
	W $L \alpha_1$	26° 33' 7"	3,296
	Cu $K \beta$	24° 55' 9"	3,297
	Cu $K \alpha_2$	27° 58' 25"	3,293
Nr. 52 ($n = 2$)	Cu $K \alpha_1$	27° 49' 30"	3,293
	W $L \alpha_2$	26° 45' 24"	3,297
	W $L \alpha_1$	26° 33' 49"	3,295
	Cu $K \beta$	24° 55' 42"	3,296

Mittelwert $d = 3,2952$ Å

Tabellen zu ersehen. Bei der Tab. 7 ist noch zu erwähnen, daß die untersuchten Mischkristalle nicht aus den beiden Komponenten KCl von KBr zusammengeschmolzen waren, sondern, daß die Schmelze aus auf bekannte Weise gewonnenen Mischkristallen zusammengesetzt war. Es wurden Mischkristalle von 80 Proz. KCl und 20 Proz. KBr und solche von 20 Proz. KCl und 80 Proz. KBr nochmals durch Schmelzen vereinigt und dadurch Mischkristalle der Zusammensetzung 50 Proz. KCl und 50 Proz. KBr gewonnen. Dies sollte als eine Nachprüfung der Zusammensetzung der Mischkristalle gelten und es ergab sich, daß die Gitterkonstante des so ge-

wonnenen Mischkristalls dieselbe war, wie bei dem, der aus den beiden Komponenten direkt gewonnen war.

Die Messungen, welche an Kristallen, die nach dem



Schmelzvorgang nochmals mehrere Stunden lang erhitzt und langsam abgekühlt waren, gemacht wurden, ergaben innerhalb der Fehlerquellen dieselben Resultate wie die an Kristallen, die nicht dieser eben erwähnten nochmaligen Erhitzung und

Tabelle 4
Mischkristall 90 Proz. KCl, 10 Proz. KBr

				Getempert 80 Std. bei 300°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 18 ($n = 2$)	Cu K α_2	29° 18' 59"	3,147	Nr. 57a ¹⁾ ($n = 2$)	Cu K α_2	29° 15' 48"	3,153
	Cu K α_1	29° 14' 12"	3,147		Cu K α_1	29° 10' 38"	3,153
	W L α_2	28° 6' 16"	3,151		Cu K α_2	29° 16' 58"	3,151
	W L α_1	27° 52' 47"	3,151		Cu K α_1	29° 12' 2"	3,150
	Zn K α_2	27° 6' 26"	3,149		W L α_2	28° 5' 52"	3,152
	Zn K α_1	27° 1' 26"	3,152		W L α_1	27° 51' 44"	3,153
Nr. 28 ($n = 3$)	Cu K α_2	47° 12' 58"	3,150	Nr. 58a ($n = 2$)	Cu K β	26° 6' 47"	3,155
	Cu K α_1	47° 3' 1"	3,150		Cu K α_2	29° 16' 11"	3,152
	W L α_2	44° 59' 0"	3,150		Cu K α_1	29° 11' 16"	3,152
	W L α_1	44° 30' 58"	3,153		Cu K α_2	29° 16' 18"	3,152
	Zn K α_2	43° 5' 46"	3,151		Cu K α_1	29° 11' 8"	3,152
	Zn K α_1	42° 57' 43"	3,152		W L α_1	27° 51' 59"	3,153
Nr. 27 ($n = 3$)	Cu K β	41° 21' 4"	3,153	Nr. 58c ($n = 2$)	Cu K α_2	29° 15' 40"	3,152
	Cu K α_2	47° 10' 15"	3,152		Cu K α_1	29° 11' 16"	3,152
	Cu K α_1	47° 0' 16"	3,152		W L α_1	27° 51' 26"	3,153
	W L α_2	44° 53' 25"	3,155				
	W L α_1	44° 26' 54"	3,156				
	Zn K α_2	43° 0' 47"	3,155				
	Zn K α_1	42° 52' 2"	3,156				
Mittelwert $d = 3,1517 \text{ ÅE}$				Mittelwert $d = 3,1529 \text{ ÅE}$			

Abkühlung ausgesetzt waren. In den Tabellen stehen diese Ergebnisse unter dem Ausdruck getempert.

Die Aufnahmen sind in den Tafeln II und III beigelegt.

In Fig. 5 und Tab. 9 ist das Ergebnis sämtlicher Messungen zusammengefaßt und es zeigt sich, daß das Additivitätsgesetz für den Mischkristall KCl und KBr jeder prozentualen Zusammensetzung volle Gültigkeit hat.

In der Arbeit von Vegard²⁾ kann man (aus Fig. 1), die eine graphische Darstellung des Spektrums des Mischkristalls KCl, KBr wiedergibt, ersehen, daß bei einem 50 Proz.-Mischverhältnis, die Linienverschiebung, beim Mischkristall die Hälfte des Abstandes der Linien der Komponente ist.

1) Die beigelegten a, b u. c bedeuten, daß bei einer Aufnahme 2 oder 3 Kristalle übereinander angeordnet waren. Die Interferenzlinie jedes Kristalls wurden jedoch für sich ausgewertet.

2) L. Vegard, a. a. O.

Tabelle 5
Mischkristall 80 Proz. KCl, 20 Proz. KBr

				Getempert 100 Std. bei 200°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 35 (n = 2)	Cu K α_2	29° 7' 42"	3,166	Nr. 59 a (n = 2)	Cu K α_2	29° 5' 51"	3,169
	Cu K α_1	29° 2' 39"	3,166		Cu K α_1	29° 0' 48"	3,168
	W L α_2	27° 55' 38"	3,169	Nr. 59 b (n = 2)	Cu K α_2	29° 7' 0"	3,167
	W L α_1	27° 42' 2"	3,169		Cu K α_1	29° 2' 21"	3,166
	Zn K α_2	26° 55' 44"	3,169		W L α_1	27° 42' 50"	3,168
	Zn K α_1	26° 51' 50"	3,169	Nr. 60 a (n = 2)	Cu K α_2	29° 6' 56"	3,167
	Cu K β	26° 1' 12"	3,166		Cu K α_1	29° 2' 0"	3,167
Nr. 43 (n = 2)	Cu K α_2	29° 11' 25"	3,161		W L α_2	27° 56' 8"	3,168
	Cu K α_1	29° 6' 23"	3,161		W L α_1	27° 41' 54"	3,169
	W L α_2	28° 0' 15"	3,162	Nr. 60 b (n = 2)	Cu K α_2	29° 7' 4"	3,167
	W L α_1	27° 46' 29"	3,162		Cu K α_1	29° 2' 7"	3,167
Nr. 45 a (n = 3)	Cu K α_2	46° 59' 20"	3,161		W L α_2	27° 55' 45"	3,169
	Cu K α_1	46° 50' 28"	3,161		W L α_1	27° 41' 46"	3,170
	W L α_1	44° 18' 27"	3,164				
	Cu K β	41° 7' 38"	3,168				
Nr. 45 b (n = 3)	Cu K α_2	46° 55' 0"	3,165				
	Cu K α_1	46° 45' 16"	3,165				
	W L α_1	44° 13' 53"	3,169				
	Cu K β	41° 5' 46"	3,169				
Mittelwert $d = 3,1654 \text{ ÅE}$				Mittelwert $d = 3,1679 \text{ ÅE}$			

Tabelle 6
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

				Getempert 100 Std. bei 150°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 47 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 35' 38"	3,219	Nr. 61 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 37' 35"	3,216
	Cu K α_1	28° 31' 28"	3,219		Cu K α_1	28° 32' 18"	3,217
Nr. 47 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 36' 1"	3,219		W L α_2	27° 27' 26"	3,219
	Cu K α_1	28° 31' 13"	3,219		W L α_1	27° 14' 14"	3,219
Nr. 48 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 37' 36"	3,216		Cu K β	25° 35' 31"	3,217
	Cu K α_1	28° 33' 19"	3,215	Nr. 61 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 39' 48"	3,213
	W L α_2	27° 28' 50"	3,217		Cu K α_1	28° 35' 21"	3,212
	W L α_1	27° 14' 50"	3,218		W L α_2	27° 32' 8"	3,211
	Cu K β	25° 34' 0"	3,218		W L α_1	27° 18' 1"	3,213
Nr. 48 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 38' 14"	3,215		Cu K β	25° 36' 48"	3,213
	Cu K α_1	28° 33' 12"	3,216				
	W L α_1	27° 14' 58"	3,218				
	Cu K β	25° 34' 0"	3,218				
Nr. 49 (n = 3)	Cu K α_2	46° 3' 20"	3,211				
	Cu K α_1	45° 54' 30"	3,210				
	W L α_1	43° 28' 7"	3,213				
	Cu K β	40° 21' 26"	3,217				
Mittelwert $d = 3,2163 \text{ ÅE}$				Mittelwert $d = 3,2150 \text{ ÅE}$			

Tabelle 7
Mischkristall 50 Proz. KCl, 50 Proz. KBr

				Getempert 150 Std. bei 300°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 55 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 39' 45"	3,213	Nr. 62 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 37' 43"	3,216
	Cu K α_1	28° 33' 8"	3,216		Cu K α_1	28° 32' 45"	3,216
	W L α_2	27° 28' 53"	3,217		W L α_2	27° 28' 12"	3,218
	W L α_1	27° 16' 15"	3,213		W L α_1	27° 14' 22"	3,219
Nr. 55 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 38' 27"	3,215	Nr. 62 b (n = 2)	Cu K β	25° 33' 45"	3,219
	Cu K α_1	28° 33' 16"	3,216		Cu K α_2	28° 38' 45"	3,215
	W L α_2	27° 29' 9"	3,217		Cu K α_1	28° 34' 3"	3,214
	W L α_1	27° 17' 1"	3,215		W L α_1	27° 15' 32"	3,217
Nr. 56 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 37' 25"	3,217		Cu K β	25° 33' 53"	3,219
	Cu K α_1	28° 32' 30"	3,217				
	W L α_2	27° 30' 5"	3,215				
	W L α_1	27° 15' 35"	3,217				
Nr. 56 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 39' 14"	3,214				
	Cu K α_1	28° 33' 32"	3,215				
	W L α_2	27° 31' 46"	3,212				
	W L α_1	27° 17' 40"	3,213				
	Cu K β	25° 35' 43"	3,215				

Mittelwert $d = 3,2151 \text{ ÅE}$ Mittelwert $d = 3,2170 \text{ ÅE}$

Tabelle 8
Mischkristall 20 Proz. KCl, 80 Proz. KBr

				Getempert 150 Std. bei 180°			
Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE	Bezeichnung der Platte (Ordnung)	Linien	φ	d in ÅE
Nr. 51 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 9' 2"	3,266	Nr. 63 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 9' 48"	3,265
	Cu K α_1	28° 4' 22"	3,266		Cu K α_1	28° 5' 36"	3,264
	W L α_2	27° 3' 16"	3,264		W L α_2	27° 1' 0"	3,268
	W L α_1	26° 49' 40"	3,265		W L α_1	26° 47' 2"	3,269
Nr. 51 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 12' 38"	3,260	Nr. 63 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 11' 23"	3,262
	Cu K α_1	28° 7' 29"	3,261		Cu K α_1	28° 6' 38"	3,262
	W L α_2	27° 5' 19"	3,260		W L α_2	27° 3' 53"	3,267
	W L α_1	26° 51' 43"	3,261		W L α_1	26° 50' 27"	3,263
Nr. 54 a (n = 2)	Cu K α_2	28° 10' 46"	3,263	Nr. 64 (n = 2)	Cu K β	25° 10' 16"	3,266
	Cu K α_1	28° 6' 5"	3,263		Cu K α_2	28° 10' 38"	3,264
	W L α_2	27° 1' 42"	3,267		Cu K α_1	28° 5' 53"	3,263
	W L α_1	26° 48' 14"	3,268		W L α_1	27° 2' 55"	3,265
Nr. 54 b (n = 2)	Cu K α_2	28° 12' 3"	3,261		W L α_1	26° 49' 40"	3,265
	Cu K α_1	28° 7' 8"	3,261				
	W L α_2	27° 3' 16"	3,264				
	W L α_1	26° 50' 18"	3,264				

Mittelwert $d = 3,2634 \text{ ÅE}$ Mittelwert $d = 3,2648 \text{ ÅE}$

Tabelle 9

Gitterkonstante d in ÅDifferenz der Gitterkonstanten Δd in Å

	KCl	90% KCl 10% KBr	80% KCl 20% KBr	50% KCl 50% KBr	50% KCl 50% KBr	20% KCl 80% KBr	KBr
Beob. d	3,1362	3,1517	3,1654	3,2163	3,2151	3,2634	3,2952
Beob. d (getempert)		3,1523	3,1679	3,2150	3,2170	3,2648	
Errechnet d		3,1521	3,1680	3,2157	3,2157	3,2634	
Beob. Δd		0,0155	0,0292	0,0801	0,0789	0,1272	0,1590
Beob. Δd (getempert)		0,0161	0,0317	0,0788	0,0808	0,1286	
Errechnet Δd		0,0159	0,0318	0,0795	0,0795	0,1272	

Nach Grimm und Herzfeld¹⁾ sollte nach der Gittertheorie für die Gitterkonstante eines kubischen Mischkristalls folgende Gleichung gelten:

$$d_m^{n-1} = d_1^{n-1} \cdot x + d_2^{n-1}(1-x),$$

wo d_m die Gitterkonstante des Mischkristalls, d_1 und d_2 die Gitterkonstanten der Komponenten, x die Molprozent der Komponente d_1 , $1-x$ die Molprozent der Komponente d_2 und n den Abstoßungsexponenten bedeuten.

Für die Alkalihalogenide wäre nach der Gittertheorie für n etwa 9 zu setzen, da M. Born²⁾ für n die Werte zwischen 7 und 10 angegeben hat. Außerdem haben Grimm und Herzfeld auch den Wert 4 für n gefunden.

Das Vegardsche Additivitätsgesetz würde in dieser Form lauten:

$$d_m = d_1 \cdot x + d_2 \cdot (1-x),$$

wo $n-1=1$ ist.

In der Tab. 10 ist eine Zusammenstellung der Differenz der Gitterkonstanten Δd gegeben für die beobachteten, die nach Vegard und die nach Grimm und Herzfeld für $n=9$ und $n=4$ errechneten Werte. Die beobachteten Werte stimmen in den Fehlergrenzen mit den nach Vegard errechneten überein, während die nach der Grimm-Herzfeld-

1) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, a. a. O.

2) M. Born, Fortschr. d. math. Wiss. 4. 2. Aufl. S. 735.

Tabelle 10
Differenz der Gitterkonstanten Δd in ÅE

	90% KCl 10% KBr	80% KCl 20% KBr	50% KCl 50% KBr	20% KCl 80% KBr
Δd beob.	0,0158	0,0304	0,0797	0,1279
Δd errechn. nach Vegard . .	0,0159	0,0318	0,0795	0,1272
Δd errechn. nach Grimm und Herzfeld $n = 4$	0,0167	0,0332	0,0815	0,1285
Δd errechn. nach Grimm und Herzfeld $n = 9$	0,0186	0,0365	0,0864	0,1313

schen Formel besonders für $n = 9$ errechneten Werte keine in den Fehlergrenzen liegende Übereinstimmung ergeben.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde unter Anwendung der Bragg'schen Interferenz-Reflexionsmethode die Änderung der Gitterkonstante als Funktion der nach Molprozenten zusammengesetzten Mischkristalle KCl-KBr untersucht.

Für die Gitterkonstante von KCl wurde der Wert

$$d = 3,1362 \text{ ÅE, für KBr } d = 3,2952 \text{ ÅE}$$

gefunden.

Neue Interferenzlinien, die sich bei einer regelmäßigen Verteilung der Komponenten im Mischkristall hätten zeigen müssen, konnten nicht festgestellt werden.

Das Additivitätsgesetz in der Form von Vegard hat für die Mischkristallreihe KCl-KBr volle Gültigkeit.

Herr Prof. Dr. E. Wagner gab die Anregung zu vorliegender Arbeit und förderten er, sowie Herr Prof. Dr. Fr. Harms den Fortgang der Arbeit durch dauerndes Interesse und wertvolle Ratschläge, wofür ihnen hier mein besonderer Dank ausgesprochen sei. Außerdem bin ich Hrn. Prof. Weinland für längere Überlassung eines großen Platintiegels zu vielem Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 11. August 1928)

6. Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen; von Rudolf Kollath

Inhalt: I. Problemstellung. — II. Zur Meßmethode: 1. Prinzipielles zur Anordnung und Messung. 2. Apparative Einzelheiten. 3. Angaben über Schaltungen und Elektrometer. 4. Fehlerquellen und Kontrollmaßnahmen. — III. Ergebnisse: 1. Geschwindigkeitsfragen. 2. Hauptmeßergebnisse. 3. Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt. — IV. Zusammenfassung.

I. Problemstellung

Es ist von großem Interesse, die einzelnen Summanden festzustellen, aus denen sich der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber freien Elektronen zusammensetzt.¹⁾ Zu diesem Problem liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag.²⁾

Den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber freien Elektronen, d. h. den gesamten Querschnitt der Moleküle, der in irgendeiner Weise auf das freie Elektron einwirkt, können wir uns rein formal zerlegt denken in eine Anzahl von einzelnen Teilquerschnitten, ohne damit sogleich eine anschauliche Deutung verbinden zu müssen:

a) Festhaltungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der Absorption: Q_{fest} .

b) Bremsungsquerschnitt oder Teilquerschnitt des Geschwindigkeitsverlustes (mit oder ohne Ablenkung): Q_{brems} .

c) Ablenkungsquerschnitt oder Teilquerschnitt der elastischen Reflexion (ohne Geschwindigkeitsverlust): Q_{abl} .

1) Vgl. C. Ramsauer, Über den Wirkungsquerschnitt der Kohlen säuremoleküle gegenüber langsamen Elektronen, Ann. d. Phys. 83. S. 1129. 1927.

2) Eine andere Untersuchung unter diesem Gesichtspunkte ist bereits veröffentlicht, vgl. E. Zachmann, Über die Diffusion langsamer Elektronen (2—30 Volt) in Wasserstoff und Argon, Ann. d. Phys. 84. S. 20. 1927.

In Buchstaben: $Q_{\text{wirk}} = Q_{\text{test}} + Q_{\text{brems}} + Q_{\text{abl.}}^{1)}$

Q_{abl} bezieht sich auf die Ablenkung in allen möglichen Richtungen, so daß für seine experimentelle Bestimmung auch die Berücksichtigung aller dieser Richtungen zu verlangen wäre. Die Durchführung einer derartigen Arbeit ist aber experimentell sehr schwierig. Es wurde daher für die vorliegende Untersuchung aus dieser Aufgabe eine experimentell leichter lösbare Teilfrage herausgegriffen, nämlich die alleinige Untersuchung einer speziellen Winkelrichtung. So lautet das Thema der Arbeit:

*Es soll für verschiedene Gase (in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit und vom Druck) ermittelt werden, wieviel Elektronen den Primärstrahl infolge Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust **senkrecht** zur Strahlrichtung verlassen.*

II. Zur Meßmethode

1. Prinzipielles zur Anordnung und Messung

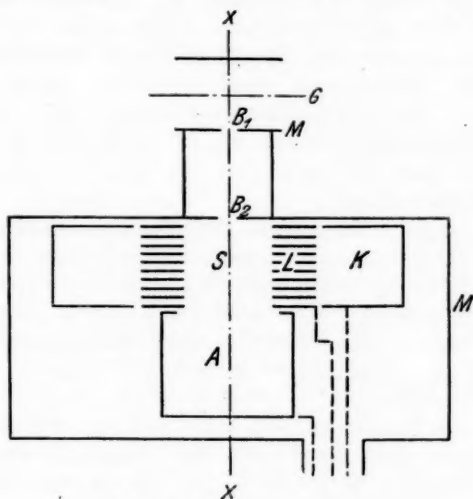
Zur Lösung unserer Aufgabe brauchen wir folgendes:

- a) einen intensiven Elektronenstrahl von definierter Geschwindigkeit, dessen Intensität bekannt ist;
- b) einen feldfreien Versuchsraum, in dem ein beliebiger Gasdruck hergestellt werden kann;
- c) eine Anordnung, bei der nur senkrecht ohne Geschwindigkeitsverlust fortgeschleuderte Elektronen zur Messung kommen.

Diesen Bedingungen entspricht die in Fig. 1 schematisch gezeichnete Anordnung, die bis auf die Glühdrahteinrichtung G zylindersymmetrisch zur Achse $x-x$ zu denken ist. Der Glühdraht G ist in der Achse eines Metallzylinders $M-M$ angeordnet; G wird gegenüber M negativ aufgeladen, so daß die von G ausgehenden Elektronen auf dem Wege $G-M$ auf die gewünschte Geschwindigkeit beschleunigt werden. Ein Teil von ihnen wird durch die kreisförmigen Blenden $B_1 B_2$ ausgesondert. Der so definierte Elektronenstrahl tritt dann in den feldfreien Stoßraum S ein. Seitlich wird S begrenzt durch

1) Vgl. E. Brüche, Bemerkungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Quantensprüngen, Ztschr. f. Phys. 47. S. 122. 1928.

den „Lamellenzylinder“ L , der aus dünnen ringförmigen Scheiben besteht und die Bestimmung hat, alle nicht „senkrecht“¹⁾ abgelenkten Elektronen zurückzuhalten. Gegenüber der Elektronenaustrittsblende B_2 wird S durch den Auffangkäfig A abgeschlossen. In diesen Käfig gelangen die unbeeinflussten und ein Teil der beeinflussten Elektronen. In den hinter dem Lamellenzylinder L angeordneten (ringförmig zu denkenden!) Käfig K gelangen allein die senkrecht abgelenkten Elektronen.



Schema der Versuchsanordnung

Fig. 1

Der Rest der in den Versuchsraum S eingetretenen Elektronen wandert auf den Lamellenzylinder. A , L , K sind jeder für sich isoliert und können einzeln oder zusammen mit dem Elektrometer verbunden werden. Der ganze Versuchsraum mit allen Käfigen ist in üblicher Weise durch eine Metallhülle M elektrostatisch geschützt.

1) In Wirklichkeit handelt es sich um einen Winkelbereich, der sich im Mittel zu $90^\circ \pm 2,87^\circ$ aus den geometrischen Abmessungen des Lamellenzylinders L ergibt.

Bei den Messungen interessierte einerseits die gesamte Elektronenmenge J , die in den Versuchsraum S eintrat, andererseits die Elektronenmenge R , die auf den Ringkäfing K gelangte.

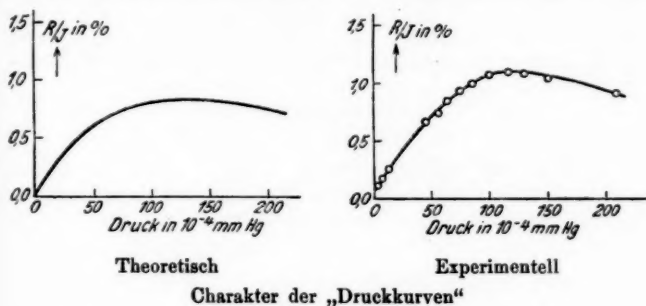
Für die wirkliche Messung, die mit zwei Fadenelektrometern ausgeführt wurde, werden die beiden Teilintensitäten R und J ermittelt, indem das erste Elektrometer mit A und L , das zweite mit K verbunden wird. Im folgenden soll das mit $A + L$ verbundene Elektrometer, das praktisch die Gesamtmenge J mißt, kurz J -Elektrometer, das andere kurz R -Elektrometer genannt werden. Das Mengenempfindlichkeitsverhältnis der beiden Elektrometer wurde bei jeder Messung mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators bestimmt. Es konnte dann durch gleichzeitige Ablesung beider Instrumente die Menge R der abgelenkten Elektronen stets auf gleiche Gesamtmenge J umgerechnet werden.

Die wahre Voltgeschwindigkeit der Primärelektronen, die sich von der Beschleunigungsspannung durch Eigengeschwindigkeit und Kontaktpotential unterscheidet, sowie die Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen wurde aus Gegenspannungskurven ermittelt. Zur Messung dieser Gegenspannungskurven konnte A und L gegenüber M , bzw. K gegenüber L negativ aufgeladen werden.¹⁾

Bei den Messungen muß außer dem Druck p des eigentlichen Gases auch der Einfluß des Dampfresiduums berücksichtigt werden, z. B. in der Weise, daß die reflektierte Elektronenmenge für zwei verschiedene Drucke bestimmt und auf die Druckdifferenz bezogen wird. Will man größere Genauigkeit und Zuverlässigkeit erreichen, so verfährt man am besten so, daß man — wie es in der Literatur oftmals geschehen ist — die Messung für eine Reihe von verschiedenen Drucken ausführt und die Neigung der R/J -Kurve über p auswertet. Hierbei ist der geradlinige Verlauf dieser Kurve gleichzeitig eine Bürgschaft für die Korrektheit der Messungen. Es ist nicht von vornherein selbstverständlich, daß die „Druckkurve“ $\left[\frac{R}{J} = f(p) \right]$ in ihrem Anfangsverlauf geradlinig ist; denn die

1) Über die Genauigkeit dieser Methode vgl. III. Ergebnisse: 1. Geschwindigkeitsfragen S. 275.

Absorption auf dem Wege vom Primärstrahl zum K-Käfig muß sich durch eine Abweichung der Kurve von der Geraden nach kleineren Werten hin bemerkbar machen. Eine genauere Durchrechnung zeigt aber, daß der Einfluß der Absorption für Drucke bis zu $\sim 20 \cdot 10^{-4}$ mm Hg zu vernachlässigen ist; alle Mengenmessungen wurden daher in dem Druckbereich von



0— $20 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ausgeführt. Die vorstehende Figur zeigt die gute Übereinstimmung des Kurvencharakters einer theoretischen (—) und einer experimentellen (—o—o—) „Druckkurve“ bis zu höheren Drucken.

Den Gang einer vollständigen Messung gibt Tab. 1 mit Fig. 2a—d:

Tabelle 1

Nr. 385. Datum: 13. 1. 28. Beginn: 1^h 15; Ende: 1^h 50

Gas: Kohlenoxyd. Kühlung: Flüssige Luft

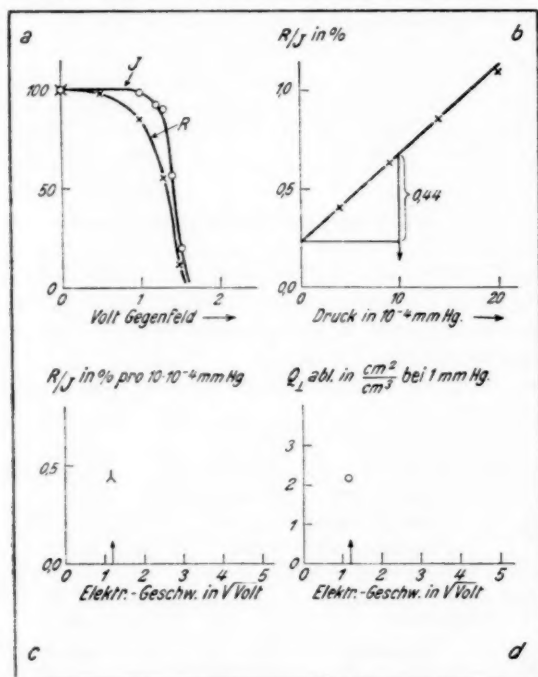
Beschleunigungsspannung: 1,2 Volt

Gegenspannungskurven bei $11 \cdot 10^{-4}$ mm Hg

Geschwindigkeit der Primärelektronen			Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen		
Gegenfeld	Ausschlag		Gegenfeld	Ausschlag	
	Skalenteile	Proz.		Skalenteile	Proz.
0,0	5,0	100	0,0	5,1	100
1,0	4,8	98	0,5	5,0	98
1,2	4,5	92	1,0	4,3	84
1,4	2,8	57	1,3	2,8	55
1,5	1,0	20	1,5	0,6	12
1,3	4,4	91			
0,0	4,8	100			

Messung der reflektierten Menge bei verschiedenen Drucken
Strahlgeschwindigkeit: 1,4 Volt; Gegenfeld: 0 Volt¹⁾

Zeit	Druck in 10^{-4} mm Hg	Mengen- empfindlichkeit		R-Elektrometer Einzelmessungen	Mittel	R/J %
		R	J			
1,30	3,9	240	4,2	3,4 3,6 3,5	3,5	0,40
1,35	9,1	240	4,2	5,2 5,7 5,5	5,5	0,63
1,40	14,0	240	4,2	7,2 7,6 7,5	7,4	0,85
1,45	20,1	240	4,3	9,2 9,4 9,6 10,1	9,6	1,07



Meßbeispiel in CO

Fig. 2

1) Das Anlegen des sonst von mir benutzten Gegenfeldes, das gebremste Elektronen zurückhalten soll, ist wegen des unter a) gesagten bei dieser Messung ohne Einfluß auf das Endresultat. Der Einfachheit halber ist daher bei dieser Messung von R ohne Gegenfeld gearbeitet worden.

Messung und Auswertung bis zum zahlenmäßigen Endresultat erfolgen in vier Schritten:

a) Festlegung der Geschwindigkeit der Primärelektronen und der abgelenkten Elektronen.

b) Aufnahme einer „Druckkurve“: $\frac{R}{J} = f(p)$.

c) Errechnung von R/J in Proz. pro $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg aus der Neigung der Druckkurve.

d) Errechnung des Endwertes $Q_{\perp \text{ abl}}$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$ bei 1 mm Hg.

a) Aus der Gegenspannungskurve für J (Fig. 2a, $\circ \circ$) ergibt sich eine schmale Geschwindigkeitsverteilung der Primärelektronen um 1,4 Volt. Das gleiche ergibt sich aus der Verteilungskurve der abgelenkten Elektronen ($\times \times$), denn die geringe Differenz der beiden Kurven läßt sich auf sekundäre Ursachen zurückführen.¹⁾

b) Zur Berücksichtigung des Druckeinflusses wird bei vier verschiedenen Drucken die Aufladung des R -Elektrometers und des J -Elektrometers gemessen. Dies geschieht in der Weise, daß der Glühstrom so lange eingeschaltet bleibt, bis das J -Elektrometer, das ja die Gesamtmenge mißt, einen Ausschlag von 5 Skt. ergibt. In Fig. 2b sind die vier gemessenen Werte von R/J in Abhängigkeit vom Gasdruck eingetragen und zu einer Kurve verbunden, deren Anfangsverlauf zweifellos geradlinig ist.

c) Aus der Neigung der so erhaltenen Geraden, gemessen durch den Höhenunterschied zweier Punkte mit dem Abszissenunterschied $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg, wird R/J in Prozenten pro $10 \cdot 10^{-4}$ mm Hg berechnet. Der so gefundene Wert wird dann über der Strahlgeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen (Fig. 2c).

d) Fig. 2d zeigt den Zahlenwert von Fig. 2c, umgerechnet auf einen Druck von 1 mm Hg und 1 cm Strahlänge²⁾: $Q_{\perp \text{ abl}}$. Hierbei bedeutet also $Q_{\perp \text{ abl}}$ den Teil des Wirkungsquerschnitts der Gasmoleküle, der Elektronen in einen Winkelbereich von im Mittel $\pm 2,87^\circ$ hinein senkrecht zur Strahlrichtung ohne Geschwindigkeitsverlust ablenkt.

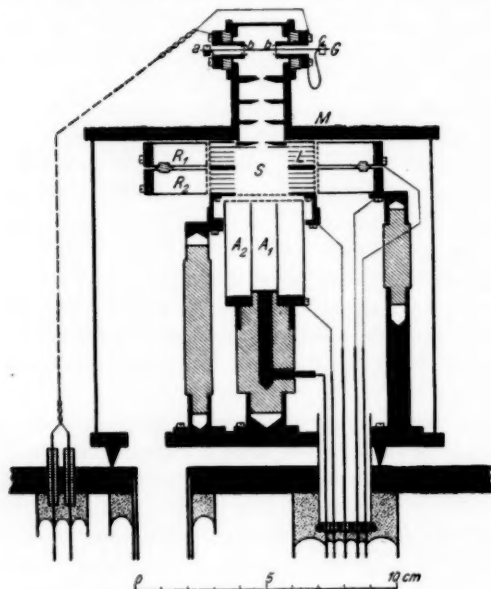
1) Nähere Angaben hierüber befinden sich unter: III. Resultate 1, Geschwindigkeitsfragen auf S. 277.

2) Die Strahlänge im Lamellenzylinder beträgt 1,85 cm.

2. Apparative Einzelheiten¹⁾

Die zu den endgültigen Messungen benutzte Anordnung hat sich im Verlauf der Untersuchung organisch entwickelt durch das Bestreben, jede auftretende Fehlerquelle nach Möglichkeit zu beseitigen.

Alle inneren Teile der Apparatur, besonders aber alle Flächen des Lamellenzylinders und alle eingebauten Netze waren sorgfältig berußt, um Reflexion an blanken Metallteilen sowie Kontaktpotentialunterschiede zu vermeiden. Alle Metallteile waren aus Messing, alle Isolationen aus Bernstein.



Maßstäbliches Schema der endgültigen Anordnung

Fig. 3

Versuchsgefäß. Die endgültige Apparatur zeigt Fig. 3. Sie stand auf einer Kupferplatte als Rezipiententeller, über die in

1) Dieses und die beiden folgenden Kapitel können von dem diesem Gebiet Fernerstehenden überschlagen werden, ohne daß das Verständnis der Meßergebnisse darunter leidet.

sogleich zu beschreibender Weise eine Glasglocke gestülpt werden konnte. Die Durchführungen für Elektrometer und Pumpe durch diese Grundplatte waren mit Picein gekittet und zwar so, daß der Eintritt von Piceindämpfen in den Innenraum durch Zwischenlegung von Bernstein und Glas möglichst verhindert war. Über dem Aufbau stand eine kleine aufgeschliffene Glasglocke, die von außen mit Quecksilber gedichtet werden konnte; über dieser eine große, ebenfalls aufgeschliffene Glasglocke, die gegen den Außenraum mit Fett abgedichtet wurde. Direkt unterhalb der Kupferplatte war ein Kühlrohr angebracht, das in flüssige Luft oder bei Untersuchung leicht kondensierbarer Gase (wie CO_2 , N_2O , Kr) in Petrolätherschmelze tauchte.

Vakuumanordnung. Als Pumpe diente eine dreistufige Quarz-Quecksilberdiffusionspumpe und als Vorpumpe eine Ölkapselpumpe, zeitweilig auch eine Wasserstrahlpumpe. Zur Einfüllung der zu untersuchenden Gase wurde eine leicht zu bedienende Vorrichtung mit Prytzverschluß nach Brüche benutzt.¹⁾ Der Druck des untersuchten Gases in der Apparatur wurde mit einem für einen Druckbereich von $0-100 \cdot 10^{-4}$ mm Hg eingerichteten McLeod gemessen.

Glühkopf. Ein Haupterfordernis für exakte und schnelle Messung war es, eine zeitlich konstante Elektronenabgabe durch den Glühdraht zu erhalten. Das wurde schließlich mit folgender Anordnung erreicht: Der Glühfaden läuft von der Befestigungsschraube *a* durch zwei isolierende Führungssteine *b—b* bis zur Befestigungsschraube *c*, die auf einer kleinen Blattfeder zur Spannung des Fadens beim Glühen angebracht ist. Der Glühdraht selbst war ein thorierter Wolframdraht von 0,05 mm Durchmesser. Die Führungssteine hatten eine Bohrung von 0,1 mm Durchmesser (Lagersteinchen für Taschenuhren). Die Zuführungen für den Glühstrom wurden möglichst bifilar gelegt, um störende Magnetfelder zu vermeiden.

Definition des Elektronenstrahls. Die aus dem Glühdraht austretenden Elektronen, die zur Messung dienen sollten,

1) Nähere Angaben erscheinen demnächst in der Ztschr. f. techn. Physik.

durchliefen ein System von vier Blenden, je von 3 mm Durchmesser; der Abstand zwischen je zwei Blenden betrug 8 mm. Alle Blenden waren auf der dem Glühdraht abgewandten Seite abgeschrägt und beiderseitig beruht, um Reflexionen an den Kanten zu vermeiden.

Der Stoßraum *S* war nach oben abgeschlossen durch eine mit dem Lamellenzylinder verbundene Schutzplatte mit einer Öffnung von 4 mm Durchmesser, nach unten durch ein engmaschiges Netz von Golddraht (0,05 mm). Dahinter lag in einem Abstand von ungefähr 2 mm das Netz des Auffangkäfigs. Dieser war in zwei Teile, einen inneren und einen äußeren (vgl. Fig. 3) zerlegt, damit jederzeit die geometrische Definition des Elektronenstrahls kontrolliert werden konnte.

Lamellenzylinder. Der Lamellenzylinder war auf seiner Außenseite ebenso wie der ihm gegenüberliegende *K*-Käfig mit einem beruhten Netz senkrecht zur Ebene der Scheiben überzogen. Der *K*-Käfig wurde in zwei gleiche Teile zerlegt, um auftretende Fehler sofort erkennen zu können.

3. Angaben über Schaltungen und Elektrometer¹⁾

Glühstromkreis. Die Beschleunigungsspannung für den Glühdraht wurde in bekannter Weise an die Mitte eines sehr großen, dem Glühdraht parallel geschalteten Widerstandes gelegt, um zu erreichen, daß die Endgeschwindigkeit der von der Mitte des Glühdrahtes ausgehenden Elektronen annähernd der angelegten Spannung entsprach.

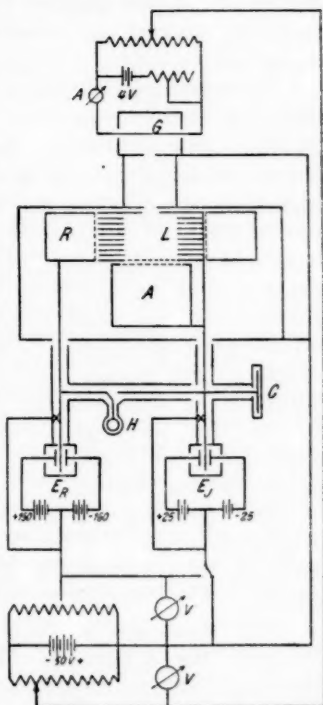
Voltempfindlichkeit. Benutzt wurden zwei Einfadenelektrometer. Die Voltempfindlichkeit bei dem *R*-Elektrometer (Hilfsspannung ± 150 Volt) lag zwischen 200 und 500 Skt./Volt, bei dem *J*-Elektrometer (Hilfsspannung ± 25 Volt) zwischen 50 und 100 Skt./Volt, wobei bei beiden die Skalenlinearität noch ausreichend war. Die Ablesegenauigkeit betrug bei dem *R*-Elektrometer: $\pm 0,2$ Skt. bei dem *J*-Elektrometer: $\pm 0,1$ Skt.

Reduktion der Mengempfindlichkeit des J-Elektrometers durch eine Zusatzkapazität. Da die zu messenden Mengen sehr verschieden groß waren (auf den *K*-Käfig gelangten im all-

1) Vgl. S. 266, Anmerkung 1.

gemeinen nur einige Zehntel Prozent von der gesamten in den Versuchsraum eintretenden, vom J -Elektrometer gemessenen Elektronenmenge), mußte für eine sehr verschiedene Mengeneempfindlichkeit der beiden Elektrometer gesorgt werden. Das konnte nicht einfach durch Herabsetzung der Volttempfindlichkeit des J -Elektrometers geschehen, da sich sonst die Aufladung von L bei dem Versuch störend bemerkbar gemacht hätte. Kleine Mengeneempfindlichkeit bei großer Volttempfindlichkeit wurde erreicht durch dauernde Verbindung einer großen variablen Kapazität mit dem J -Elektrometer. Die Volttempfindlichkeit wurde immer gerade groß genug gewählt, um die Aufladung von L während der Messung unterhalb von 0,1 Volt zu halten. Die Kapazität bestand aus einem für diesen Zweck besonders in der Institutswerkstatt angefertigten Plattenkondensator von 30 cm Durchmesser, dessen Platten mit einem Schraubetrieb bis auf wenige Zehntel Millimeter einander genähert werden konnten.

Mengeneempfindlichkeitsverhältnis. Da nun Fadenelektrometer hoher Volttempfindlichkeit leicht ihre Volttempfindlichkeit ändern, mußte das Verhältnis der Mengeneempfindlichkeiten beider Elektrometer dauernd kontrolliert werden. Dies geschah mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators, der wechselseitig, unter Benutzung entsprechend verschiedener Spannungen, an beide Elektrometer angelegt werden konnte. Um die Eigenkapazität des Harmsschen Kondensators nicht immer in die



Schema der gesamten Schaltungen
Fig. 4

Rechnung hineinbringen zu müssen, blieb er bei den eigentlichen Messungen mit dem *R*-Elektrometer verbunden. Dann läßt sich das Verhältnis der Mengenempfindlichkeiten unmittelbar aus solchen Vergleichsmessungen entnehmen, da das Fehlen der Kapazität des Harmsschen Kondensators am *J*-Elektrometer im Hinblick auf dessen hohe Gesamtkapazität nichts ausmacht.

Elektrometermeßschaltungen. Die Metallhülle *M* der Apparatur war stets geerdet. Den einzelnen Käfigen dagegen und den mit ihnen verbundenen Elektrometern mußte bei den Messungen beliebiges Potential erteilt werden können. Deshalb waren die Schutzröhren der beiden Elektrometerleitungen voneinander und von der Metallhülle *M* durch Isolation getrennt. Ferner erhielten beide Elektrometer ihre Hilfsspannungen durch zwei voneinander unabhängige Batterien. So konnte jedes mit Hilfe von zwei Potentiometern, die einer dritten geerdeten Spannungsbatterie parallel geschaltet waren, zusammen mit seinem Elektrometerschutz und dem dazu gehörigen Käfig auf beliebiges Potential gegenüber *M* gebracht werden. Im besonderen wurden folgende zwei Schaltungen angewandt, die durch einen Umschalter ineinander übergeführt werden konnten.

Zur Messung der *Geschwindigkeit der Primärelektronen* (Gegenspannungskurve) wurde der Lamellenzylinder *L* und der Auffangkäfig *A* mit seinem Elektrometersystem auf Gegenfeld geladen.

Zur Messung der *Menge der abgelenkten Elektronen im Vergleich zur Gesamtmenge* wurde der *K*-Käfig mit dem *R*-Elektrometer auf Gegenfeld gebracht, während *A* und *L* mit dem *J*-Elektrometer auf dem Potential der Schutzhülle *M* (Erde) blieben. Keine wesentliche Schwierigkeit bereitete die gegenseitige Influenz der mit den beiden Elektrometern verbundenen Käfige aufeinander. Es war nur eine Aufladung des *R*-Elektrometers durch Influenz bei Aufladung des *J*-Elektrometers merkbar, nicht umgekehrt. Dies ist leicht verständlich; denn das *J*-Elektrometer besitzt außer der wesentlich kleineren Voltempfindlichkeit auch noch die etwa 30fache Kapazität.

Die Mengenmessungen gingen, wie folgt, vor sich:

a) Ablesung der beiden geerdeten Elektrometer („Erddung“ hier im Sinne von „Verbindung mit der Schutzröhre“).

b) Enterdung der beiden Elektrometer (bei hohen Empfindlichkeiten nicht zu vermeidende Nullpunktverschiebungen im Augenblick der Enterdung wurden besonders berücksichtigt).

c) Aufladung beider Elektrometer durch Einschalten des Glühstroms so lange, bis das *J*-Elektrometer 5 Skt. Ausschlag zeigt.

d) Erdung des *J*-Elektrometers (auf diese Weise wird die oben erwähnte Influenzaufladung des *R*-Elektrometers von selbst beseitigt) und Ablesung des aufgeladenen *R*-Elektrometers.

4. Fehlerquellen und Kontrollmaßnahmen¹⁾

Geschwindigkeitsänderung bei Änderung der Glühstromstärke. Durch die oben beschriebene Glühdrahteinrichtung wurde eine gleichmäßige Intensität des Elektronenstrahls auf längere Zeit erreicht, ohne daß eine Nachregulierung durch Veränderung des Glühstroms notwendig war. Dies ist deswegen wichtig, weil bei kleiner Verstellung des Glühstroms sofort durch Potentialverschiebungen im Glühdrahtkreis eine merkbare Geschwindigkeitsänderung des Primärstrahls eintritt. Besonders bei kleinen Geschwindigkeiten war demnach eine Messung nur brauchbar, wenn während der Gesamtdauer der Messung (15–20 Min.) keine Änderung der Glühstromstärke notwendig wurde.²⁾

Abhängigkeit der geometrischen Strahldefinition von der Blendengröße. Alle Messungen waren zunächst mit Strahlblenden von 1,5 mm Durchmesser ausgeführt worden. Da jedoch wegen Intensitätsmangels eine Messung unterhalb 4 Volt nicht mehr möglich war, mußte zu größeren Blendenöffnungen übergegangen werden. Daß die Verwendung der gewählten 3-mm-

1) Vgl. S. 266, Anm. 1.

2) Als Nebenresultat ergibt sich, daß ein Einfluß des Gases auf die Emission des Glühdrahtes in geringem Maße in H_2 und CO_2 , in wesentlichem Maße nur in N_2O festgestellt werden konnte. In diesem Gas sank die Intensität der Glühemission so schnell nach Gaseinlaß, daß für jeden Punkt bei kleinerer Geschwindigkeit ein neuer Glühdraht eingezogen werden mußte. Am indifferentesten zeigten sich CO und N_2 .

Blenden durch Verschlechterung der geometrischen Strahldefinition keine merklichen Fehler bedingte, zeigt folgende Versuchsreihe, bei der der Blendendurchmesser allmählich von 1 auf 5 mm vergrößert wurde. Die Messungen wurden in Argon bei einem Druck von durchschnittlich $27 \cdot 10^{-4}$ mm Hg ausgeführt bei Elektronengeschwindigkeiten von 6,5 (○) und 1,5 (×) Volt. Um das Auftreten einer Unregelmäßigkeit deutlicher zu erhalten, wurden vier ringförmige *K*-Käfige an Stelle der üblichen zwei eingebaut.

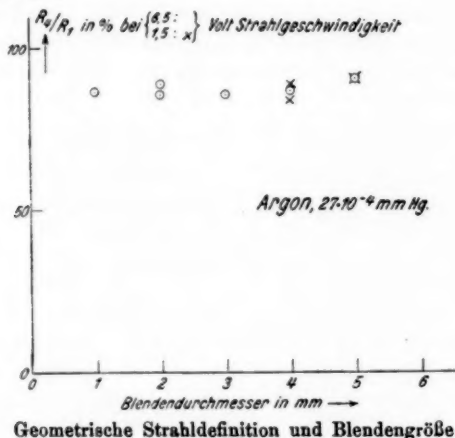
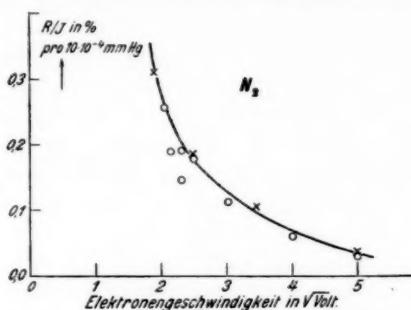


Fig. 5

In Fig. 5 ist das Verhältnis R_4/R_1 in Abhängigkeit von dem in Millimeter gemessenen Blendendurchmesser als Abszisse aufgetragen, wobei R_1 bzw. R_4 die auf den ersten bzw. vierten *K*-Käfig auftreffende Elektronenzahl bezeichnet. Dieses Verhältnis, das wegen der Intensitätsschwächung des Strahls beim Durchgang durch den Gasraum kleiner als 100 Proz. sein muß, zeigt sich in dem untersuchten Bereich von Blendengrößen innerhalb der Versuchsfehler konstant. Ein plötzliches Ansteigen, das vielleicht bei 5 mm angedeutet ist, würde auf das Einsetzen eines nicht mehr auf Gasablenkung beruhenden Effektes hinweisen und damit bedeuten, daß diese Blendenöffnung nicht mehr zulässig ist. Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die Benutzung von 3-mm-

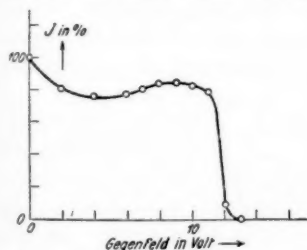
Blenden sicherlich noch einwandfrei ist. Unmittelbar erwiesen wird die Zuverlässigkeit der 3-mm-Blenden außerdem bis zu 4 Volt herunter durch die Übereinstimmung der Messungen von R/J in Stickstoff mit Blenden vom Durchmesser



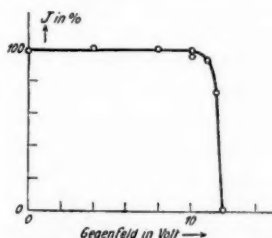
Messungen mit Blenden von $\begin{cases} 1,5 \text{ mm } \phi: \circ \\ 3,0 \text{ mm } \phi: \times \end{cases}$
Fig. 6

1,5 mm ($\circ \circ$) und mit Blenden vom Durchmesser 3,0 mm ($\times \times$) in Fig. 6.

Reflexion an Metallteilen und ihre Beseitigung. Durch Reflexion an Metallteilen kann die Richtung des Primärstrahls,



Fehlerhafte Gegenspannungskurve
Fig. 7



Fehlerfreie Gegenspannungskurve
Fig. 8

sowie Menge und Richtung der an Gasmolekülen reflektierten Elektronen beim Durchgang durch die Zwischenräume des Lamellenzylinders, merklich beeinflusst werden, wie es z. B. die fehlerhafte Gegenspannungskurve in Fig. 7 zeigt. Zur Be-

seitigung dieser Fehlerquelle wurden — wie schon S. 266 erwähnt — alle Teile (Netze, Käfige, Blenden, Lamellenzylinder) berußt. Den Erfolg sieht man an der in Fig. 8 dargestellten, nun einwandfreien Gegenspannungskurve. Ebenso zeigte sich die Verminderung der Metallreflexion deutlich an der in *K* aufgefangenen Elektronenmenge.

Gas- und Dampfreste. So vorteilhaft die Berußung sich zur Vermeidung von Reflexionen an Metallteilen gezeigt hat, so bedingt sie doch andererseits einen Nachteil, nämlich die Vergrößerung der gasförmigen Verunreinigungen. Infolge dieser gas- und dampfförmigen Verunreinigungen tritt eine Aufladung des *K*-Käfigs schon im „Vakuum“ auf, deren Beseitigung nicht gelang. Die Druckkurven gehen also, wie aus Fig. 2b auf S. 264 ersichtlich ist, nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, sondern ergeben einen positiven Ordinatenabschnitt, den „Vakuumwert“. Petrolätherschmelze (-140°C) sowie flüssige Luft (-180°C) als Kühlung reduzieren den Vakuumwert auf etwa 20 Proz. Wesentlich ist, daß erst die *Änderung* dieses Vakuumwertes eine Fehlerquelle bedingt, denn bei Konstanz ist die Druckkurve einfach um eine additive Konstante zu höheren Werten verschoben. Eine Änderung des Vakuumwertes während der Messung einer Druckkurve müßte sich im allgemeinen in einer Krümmung der Druckgeraden zeigen. Solange also die Druckkurven gut definierte Geraden sind, ist irgendeine Fälschung der Versuchsergebnisse hierdurch sehr unwahrscheinlich (die Dauer einer Messung betrug ungefähr 15–20 Minuten).

Vermeidung von Kontaktpotentialen. Der Einfluß des Kontaktpotentials ist im wesentlichen durch die erwähnte Berußung beseitigt. Nur zwischen den berußten Netzen und den Innenflächen der Auffangkäfige, die blank gehalten wurden, um nicht die Rußfläche allzustark zu vergrößern, könnte ein solcher Einfluß sich bemerkbar machen. Das Kontaktpotential wirkt hier aber, wie experimentell festgestellt wurde, in dem Sinne, daß Elektronen, die das berußte Netz passiert haben, in den Käfig hineingezogen werden, daß also Fehler in der Mengenmessung dadurch nicht auftreten können.

Erdfeld. Eine Fälschung der Messungen durch den Einfluß des magnetischen Erdfeldes kommt bei den hier benutzten

Geschwindigkeiten und Abmessungen nicht in Frage, wie eine einfache Durchrechnung und wie ein unmittelbarer Vergleichsversuch zeigt hat.

III. Ergebnisse

1. Geschwindigkeitsfragen

Neben den Hauptmessungen über die *Menge* der abgelenkten Elektronen wurden gleichzeitig *Geschwindigkeitsanalysen* ausgeführt. Durch einen Vergleich der Gegenspannungskurven der Primärelektronen und der abgelenkten Elektronen wird nämlich eine Angabe darüber zu erhalten sein, ob die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Gasmolekülen mit einem Energieverlust für das Elektron verbunden sind oder nicht.

Fig. 9a—d gibt eine Auswahl von solchen zusammengehörenden Gegenspannungskurven der Primärelektronen ($\circ \circ$) und der auf den *K*-Käfig gelangenden Elektronen ($\times \times$). Wenn wir die Gegenspannungskurven der auf den *K*-Käfig gelangenden Elektronen ($\times \times$) in den Fig. 9a—d vergleichen, können wir sofort deutlich 2 Typen unterscheiden. Den Typ 1 stellen die Fig. 9a, b ($\times \times$) dar (meist gefundene Form einer Gegenspannungskurve am *K*-Käfig): dem ersten Kurvenabfall bei kleinem Gegenfeld entspricht eine Anzahl verlangsamer Elektronen, scharf getrennt durch ein wagerechtes Stück der Gegenspannungskurve von den dem letzten steilen Kurvenabfall zugehörenden schnellen Elektronen. Typ 2 wird in den Fig. 9c, d ($\times \times$) gegeben: solche Gegenspannungskurven speziellen Charakters ergaben sich bei kleineren Strahlgeschwindigkeiten. Hier fehlen die dem ersten Kurvenabfall zugehörenden verlangsamen Elektronen.

Interessant ist sowohl die Untersuchung der schnellen wie auch der verlangsamen Elektronen. Da aber bei den Messungen im allgemeinen ein hohes Gegenfeld von 85 Proz. der Strahlgeschwindigkeit an *K* angelegt wurde, daß stark verlangsamte Elektronen zurückhält, soll im vorliegenden Abschnitt von einer Besprechung der Geschwindigkeit dieser verlangsamen Elektronen (erster Kurvenabfall in Typ 1) ganz abgesehen werden.¹⁾ Demnach bleibt nur noch festzustellen,

1) Das genaue Studium dieser Erscheinung bleibt einer besonderen Arbeit vorbehalten.

ob die schnellen Elektronen, die dem letzten Kurvenabfall nach Null zugehören, einen Energieverlust erlitten haben oder nicht.

Diese Frage wird im folgenden dahin entschieden, daß beim Zusammenstoß kein Energieverlust stattfindet, wenn auch

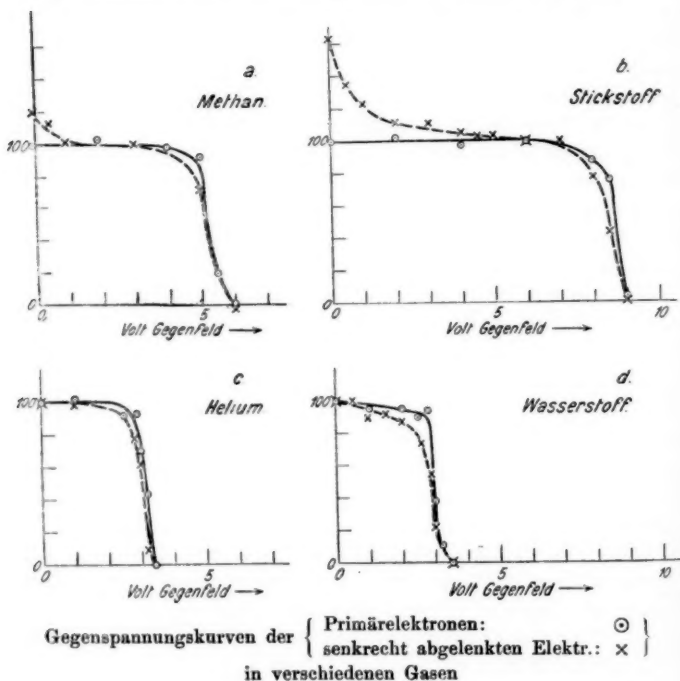
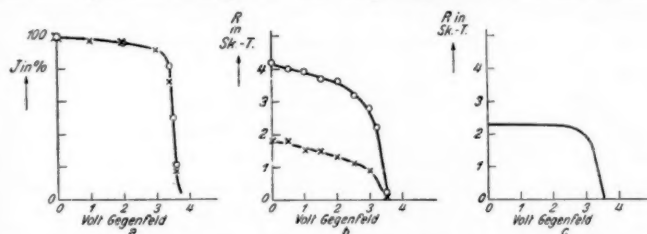


Fig. 9

durch sekundäre Prozesse geringe Abweichungen der Gegenspannungskurven hervorgerufen werden.¹⁾

1) Dieses Resultat kann nicht direkt verglichen werden mit den Arbeiten von J. Franck u. G. Hertz (Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 613. 1913). Bei mir handelt es sich darum, ob ein merkbarer Energieverlust schon bei einem Zusammenstoß beobachtet werden kann, während Franck und Hertz nach merkbarem Energieverlust bei größeren Stoßzahlen fragen.

Den Beweis für diese Behauptung gibt der folgende Abschnitt. Zunächst ist festzustellen, daß in den Beispielen in Fig. 9 die Gegenspannungskurven der primären und der abgelenkten Elektronen praktisch dieselbe Endabszisse haben, daß die Geschwindigkeit der abgelenkten Elektronen also bis zu demselben Wert reicht, wie die der Primärelektronen. Dagegen weichen die Gegenspannungskurven in ihrem oberen Teil insofern voneinander ab, als ihr Abfall für den abgelenkten Strahl nicht so scharf einsetzt, wie bei den Kurven für die Gesamtmenge. Es kann dies ausreichend erklärt werden durch nochmalige Ablenkung von der ursprünglichen, zur Netzebene



Wahre Gestalt der Gegenspannungskurve für die abgelenkten Elektronen
(CO_2 -Druck: $8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg)

Fig. 10

senkrechten Richtung bei einem zweiten Zusammenstoß mit einem Gasmolekül, durch einen Restbetrag von Reflexion am Ruß und endlich durch die Wirkung der auch im Vakuum noch vorhandenen Dampfrete.

Bestätigt werden unsere Schlüsse, daß die Abweichung der Gegenspannungskurven der abgelenkten Elektronen von der Gegenspannungskurve der Primärelektronen sekundärer Natur ist, dadurch, daß auch Helium bei unseren Versuchen diese Abweichung zeigt, obwohl Franck und Hertz für dieses Gas „elastische Reflexion“ angeben.¹⁾

Zum Schluß sei hier nur ein Beispiel näher untersucht, bei dem die Wirkung der Dampfrete durch Benutzung geringen Gasdrucks und weniger wirksamer Kühlung in übertriebener

1) J. Franck u. G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. Verh. d. D. P. hys. Ges. 15. S. 613. 1913.

Stärke hervortritt. Fig. 10a gibt die Gegenspannungskurve des Primärstrahls im Vakuum ($\times \times$) und im Gas ($\circ \circ$), die hier völlig zusammenfallen. Fig. 10b gibt die Gegenspannungskurve der abgelenkten Elektronen im Vakuum ($\times \times$) und Gas ($\circ \circ$) und zwar in ihrer absoluten, nicht prozentualen Höhe. Fig. 10c endlich gibt die Differenz der beiden Kurven in b, d. h. die Gegenspannungskurve der nur von Gasmolekülen abgelenkten Elektronen. Die letztere Kurve nähert sich, wie man sieht, der Gegenspannungskurve der Primärelektronen wesentlich stärker an, wie die zunächst experimentell gefundene Kurve, die durch die Wirkung der Dampfreste gefälscht ist. Ähnliche Erscheinungen sind auch bei den normalen Versuchen zu erwarten, wenn hier die Wirkung des Dampfresiduums auch wesentlich kleiner ist.

Alles in allem ist also festgestellt, daß die Kurven der Hauptmeßergebnisse (85 Proz. Gegenfeld!) Elektronen zugehören, die *ohne* Geschwindigkeitsverlust in senkrechter Richtung abgelenkt sind. Damit wird nicht gesagt, daß außer diesen nicht auch Elektronen vorhanden sein können, die einen Geschwindigkeitsverlust erlitten haben.

2. Hauptmeßergebnisse

In der Fig. 11 sind die wichtigsten experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zusammengestellt, wobei die einzelnen Versuchspunkte dieselbe Bedeutung haben, wie der Einzelpunkt in Fig. 2d auf S. 264. Über der Elektronengeschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ ist $Q_{\perp \text{abl}}$ in cm^2/cm^3 bei 1 mm Hg aufgetragen. $Q_{\perp \text{abl}}$ ist hierbei also der Teil des Wirkungsquerschnitts der Gasmoleküle, der Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust in den Winkelraum von etwa $87,1^\circ$ — $92,9^\circ$ zur Strahlrichtung hinein ablenkt. Gemessen wurde in den 4 Edelgasen: Ne, He, Ar, Kr, ferner in den Elementargasen: H_2 , N_2 und in den zusammengesetzten Gasen: CO, CO_2 , N_2O , CH_4 .

Als wichtigstes Resultat erhalten wir, daß überhaupt alle untersuchten Gase die Erscheinung der senkrechten Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zeigen und daß die Kurven gleichen Grundcharakter besitzen. Geht man von höheren Geschwindigkeiten zu immer kleineren Primärgeschwindigkeiten über, so setzt allmählich die senkrechte Ablenkung ohne Geschwindigkeits-

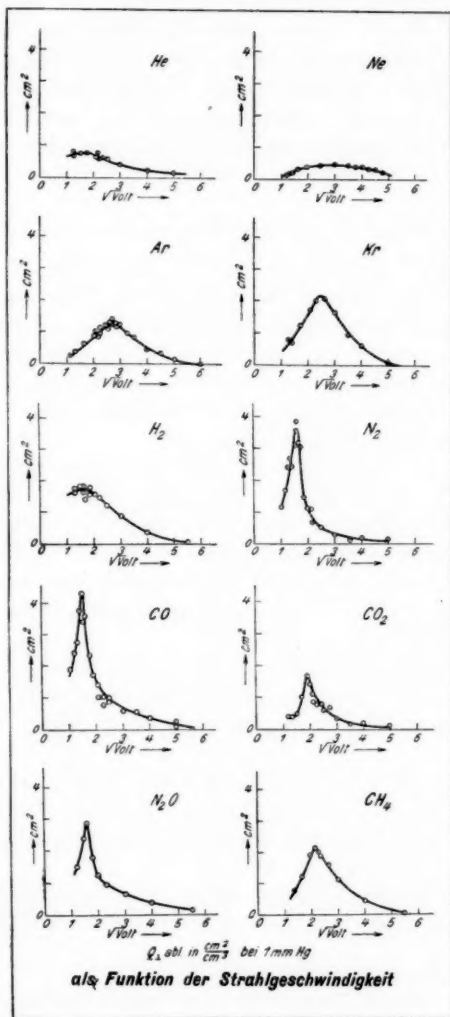


Fig. 11

verlust merklich ein, steigt zu einem Maximum an und fällt nach kleineren Geschwindigkeiten wieder ab. Dabei ist der Beginn des Anstiegs bei allen Kurven nahezu derselbe (in der

Nähe von 30 Volt) und auch die Lage des Maximums bewegt sich zwischen verhältnismäßig engen Grenzen, etwa 1,5—3,0 $\sqrt{\text{Volt}}$. Dagegen lassen sich deutlich verschiedene Typen des Maximums unterscheiden, wie wir dies im folgenden Kapitel im Zusammenhang mit den Typen der Wirkungsquerschnittskurven besprechen werden.

3. Vergleich mit dem Wirkungsquerschnitt¹⁾

In Fig. 12 ist noch einmal die Kurve für $Q_{\perp \text{abl}}$ (—) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Dazu gezeichnet sind die zugehörigen WQ-Kurven (---). Da die Kurven für $Q_{\perp \text{abl}}$ sehr viel kleiner sind als die WQ-Kurven, wurden sie mit dem Faktor 20 multipliziert, um einen Vergleich der Kurvencharaktere zwischen ihnen und den WQ-Kurven durchführen zu können.²⁾

Bei einem Vergleich ergibt sich nun sofort folgende Gruppierung. Die erste Gruppe, die „Argongruppe“, enthält die drei schweren Edelgase Ne, Ar, Kr und das edelgasähnliche CH_4 , die zweite Gruppe, die „Wasserstoffgruppe“, He und H_2 und die dritte Gruppe, die „Stickstoff- und Kohlensäuregruppe“, N_2 , CO , CO_2 und N_2O .³⁾ Diese Gruppen lassen sich, wie folgt, charakterisieren:

Ar-Gruppe: Das Maximum der Kurve für $Q_{\perp \text{abl}}$ hat denselben Charakter wie das einzige hier vorliegende Maximum der WQ-Kurve, liegt aber bei merklich kleinerer Geschwindigkeit.

H_2 -Gruppe: Das Maximum der Kurve $Q_{\perp \text{abl}}$ hat denselben Charakter wie das einzige hier vorliegende Maximum der WQ-Kurve und fällt auch der Geschwindigkeit nach mit ihm zusammen.

N_2 - CO_2 -Gruppe: Das Maximum der Kurve für $Q_{\perp \text{abl}}$ hat denselben Charakter wie das erste Maximum der WQ-Kurve und

1) Wird im folgenden abgekürzt mit: WQ.

2) Der Faktor 20 ist hierbei also als rein willkürlich aufzufassen, wenn er auch weiter unten eine gewisse sachliche Bedeutung erhält.

3) Es liegt vom Standpunkt dieser Arbeit aus kein Grund vor, zwischen Stickstoffgruppe und Kohlensäuregruppe zu unterscheiden, wie es die Wirkungsquerschnitte verlangen; vgl. E. Brüche, Ann. d. Phys. 83. S. 1065. 1927.

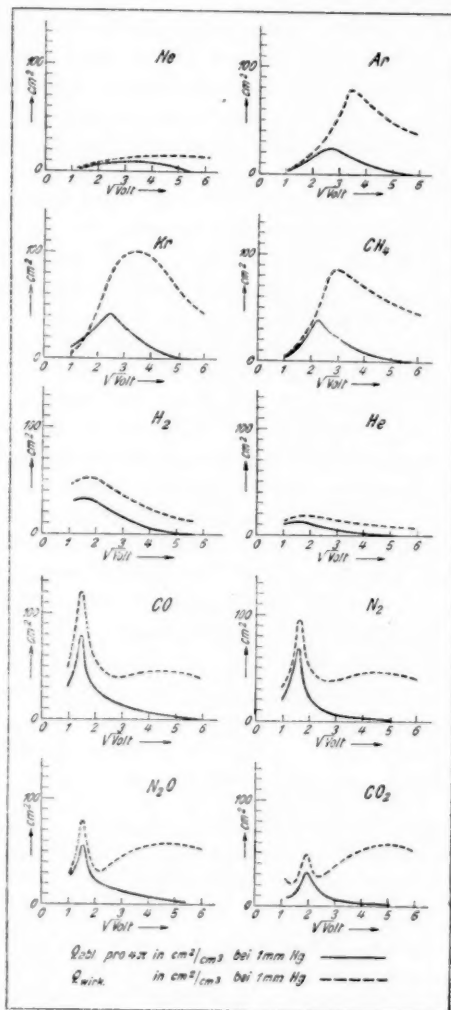


Fig. 12

fällt auch der Geschwindigkeit nach mit ihm zusammen, während von dem zweiten Maximum der WQ-Kurve sich keine Andeutung in der Kurve für Q_{abl} zeigt.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf den Charakter der Kurve und auf die Abszisse des Maximums. Will man auch die Absolutwerte der ablenkenden Querschnitte mit den Absolutwerten der WQ vergleichen, so muß eine Annahme gemacht werden über die Abhängigkeit der Zahl der abgelenkten Elektronen von der Richtung der Ablenkung. Am naheliegendsten ist es, für alle Winkel genau denselben Wert für die Zahl der abgelenkten Elektronen anzunehmen, wie für die senkrechte Ablenkung, d.h. die Frage so zu behandeln, als wenn die Elektronen mit völlig elastischen Kugeln zusammenstoßen. Die Größe des Ablenkungsquerschnittes kann dann berechnet werden, indem der gefundene Querschnitt mit einem Faktor multipliziert wird, der sich aus der Division des ganzen Raumwinkels 4π durch den bei den Messungen benutzten Winkelraum $\Delta\varphi$ ergibt. Dieser Winkelraum wurde mit Hilfe einer graphischen Methode bestimmt, wobei der Strahl als Linie in der Mitte des Lamellenzylinders verlaufend angenommen wurde: $4\pi \cdot \sin 2,87^\circ$.¹⁾ Die Division ergibt dann rund den Faktor 20, so daß die Fig. 12, bei der dieser Faktor zunächst aus rein zeichnerischen Gründen eingeführt worden war, damit auch unmittelbare Bedeutung erhält und so einen Vergleich der Ordinaten gestattet.²⁾ Bei Gültigkeit dieser Umrechnungsweise³⁾ ergibt sich folgendes Bild:

Ar-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen scheint anfangs allein auf Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zu beruhen. Für größere Geschwindigkeiten werden noch andere Einwirkungen hinzutreten, falls

1) Wegen der endlichen Dicke der einzelnen Ringscheiben des Lamellenzylinders ist der geometrisch gegebene Winkelraum nicht für alle Punkte des Primärstrahls gleich groß; die angegebene Zahl: $4\pi \cdot \sin 2,87^\circ$ stellt einen Mittelwert über die ganze Länge des Primärstrahls dar.

2) Bei dem ersten Auswertungsversuch schien es zunächst so, als ob die Ablenkungskurven und die entsprechenden W-Q-Kurven im Maximum gleich hoch wären. Vgl. Vortrag Prof. Ramsauer in Berlin im März 1928. (Ankündigung hierzu siehe Ztschr. f. Techn. Phys. 9. S. 119. 1928.)

3) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die vorhergemachte Annahme auch erfüllt ist, wenn $Q_{\perp \text{abl}}$ zufällig einen Mittelwert der Ablenkung in den verschiedenen Richtungen darstellt.

der Unterschied der beiden Kurven sich nicht dadurch erklärt, daß die Ablenkung in den verschiedenen Richtungen in verschiedener Weise von der Geschwindigkeit abhängt.¹⁾

H₂-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen scheint für den gesamten Geschwindigkeitsbereich im wesentlichen auf Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust zu beruhen.

N₂-CO₂-Gruppe: Die Gesamtwirkung der Gasmoleküle gegenüber den Elektronen läßt sich für das erste Maximum des WQ durch Ablenkung ohne Geschwindigkeitsverlust erklären, während bei dem zweiten Maximum des WQ Einwirkungen ganz anderer Art vorliegen müssen.

IV. Zusammenfassung

1. Es wird eine experimentelle Anordnung beschrieben, mit deren Hilfe die Ablenkung von Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen für einen kleinen Winkelbereich, senkrecht zur Richtung des Primärstrahls, in verschiedenen Gasen quantitativ gemessen werden kann.

2. Die Messung wird in dem Geschwindigkeitsbereich von 1–6 $\sqrt{\text{Volt}}$ durchgeführt für die Gase He, Ne, Ar, Kr, H₂, CO, CO₂, N₂O, CH₄. Alle untersuchten Gase zeigen die Erscheinung der senkrechten Ablenkung ohne merklichen Geschwindigkeitsverlust.

3. Alle untersuchten Gase zeigen darüber hinausgehend im wesentlichen dieselbe Abhängigkeit der Ablenkung von der Geschwindigkeit der Primärelektronen, nämlich nur ein Maximum in den erhaltenen Kurven.

Bei allen untersuchten Gasen wird die senkrechte Ablenkung, wenn man von größeren zu kleineren Geschwindigkeiten übergeht, erst deutlich bei etwa 30 Volt; die Maxima der Ablenkungskurven verteilen sich über den verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeitsbereich von 1,5–3,0 $\sqrt{\text{Volt}}$.

1) Eine Andeutung in dieser Beziehung liefert die Arbeit von E. Zachmann: „Über die Diffusion . . .“, Ann. d. Phys. 84. S. 20. 1927

4. Andererseits ermöglichen deutliche Unterschiede in Lage und Form des Maximums die Zusammenfassung der untersuchten Gase in drei Gruppen:

„Argon-Gruppe“: Ne, Ar, Kr, CH₄.

„Wasserstoff-Gruppe“: H₂, He.

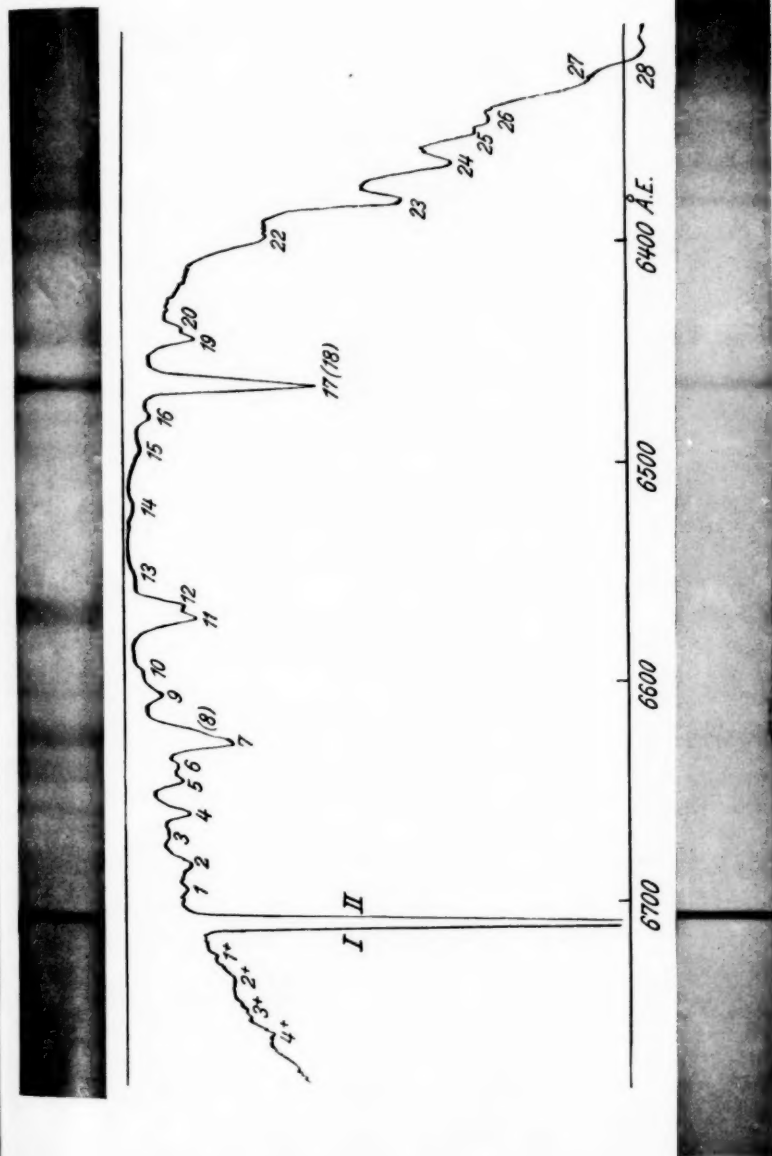
„Stickstoff-Kohlensäure-Gruppe“: N₂, CO, N₂O, CO₂.

5. Ein Vergleich der Kurven für $Q_{\perp \text{abl}}$ mit den entsprechenden WQ-Kurven zeigt, daß unter Voraussetzung gleichwahrscheinlicher Ablenkung nach allen Richtungen in der Ar-Gruppe nur der erste Teil der WQ-Kurve, in der H₂-Gruppe der ganze Verlauf der WQ-Kurve und in der N₂-Gruppe das erste Maximum sich durch Ablenkungswirkungen erklären lassen.

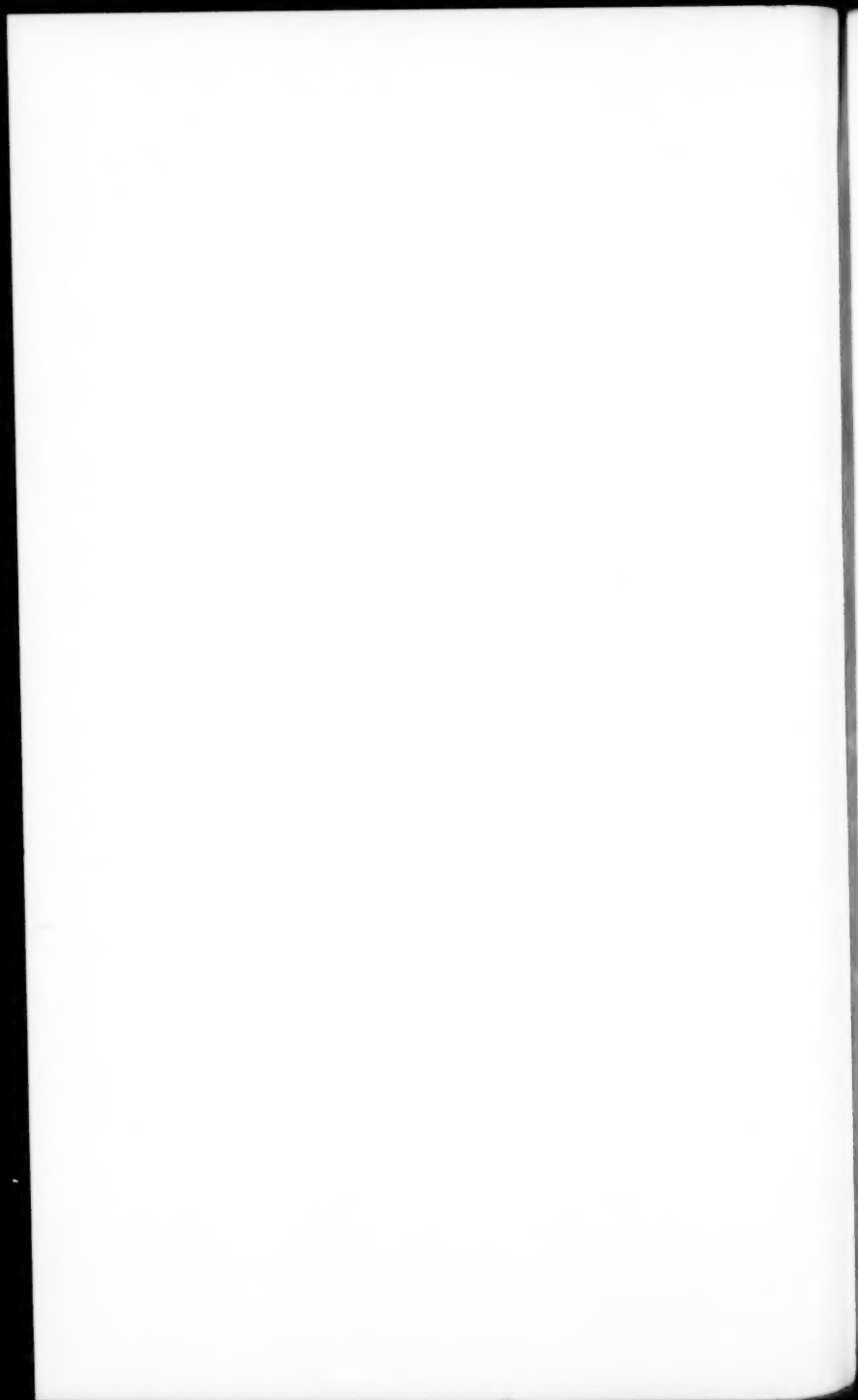
Vorliegende Untersuchung wurde in der Zeit von Dezember 1925 bis Februar 1928 im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge bei ihrer Durchführung danke ich Hrn. Prof. Ramsauer und Hrn. Privatdozenten Brüche aufs wärmste. Ferner habe ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für ihre laufende Unterstützung und der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung der hauptsächlich benutzten Apparate zu danken.

Danzig-Langfuhr, im Juli 1928.

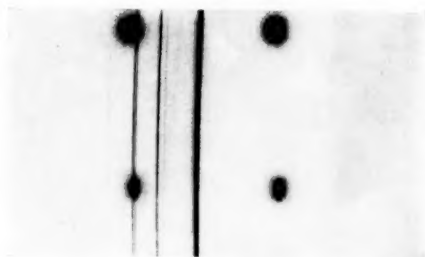
(Eingegangen 20. Juli 1928)



Kurve 8. $\text{KCr}(\text{SeO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $t = -190^\circ\text{C}$, Dicke des Kristalls 4,30 mm

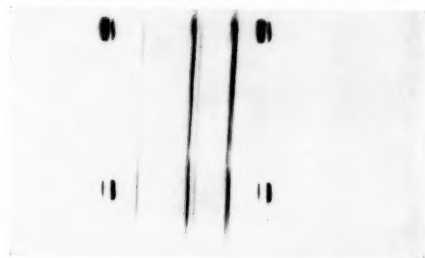


Nr. 16



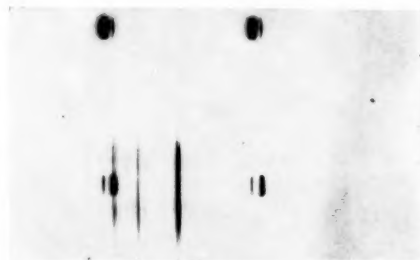
KCl

Nr. 52



KBr

Nr. 18

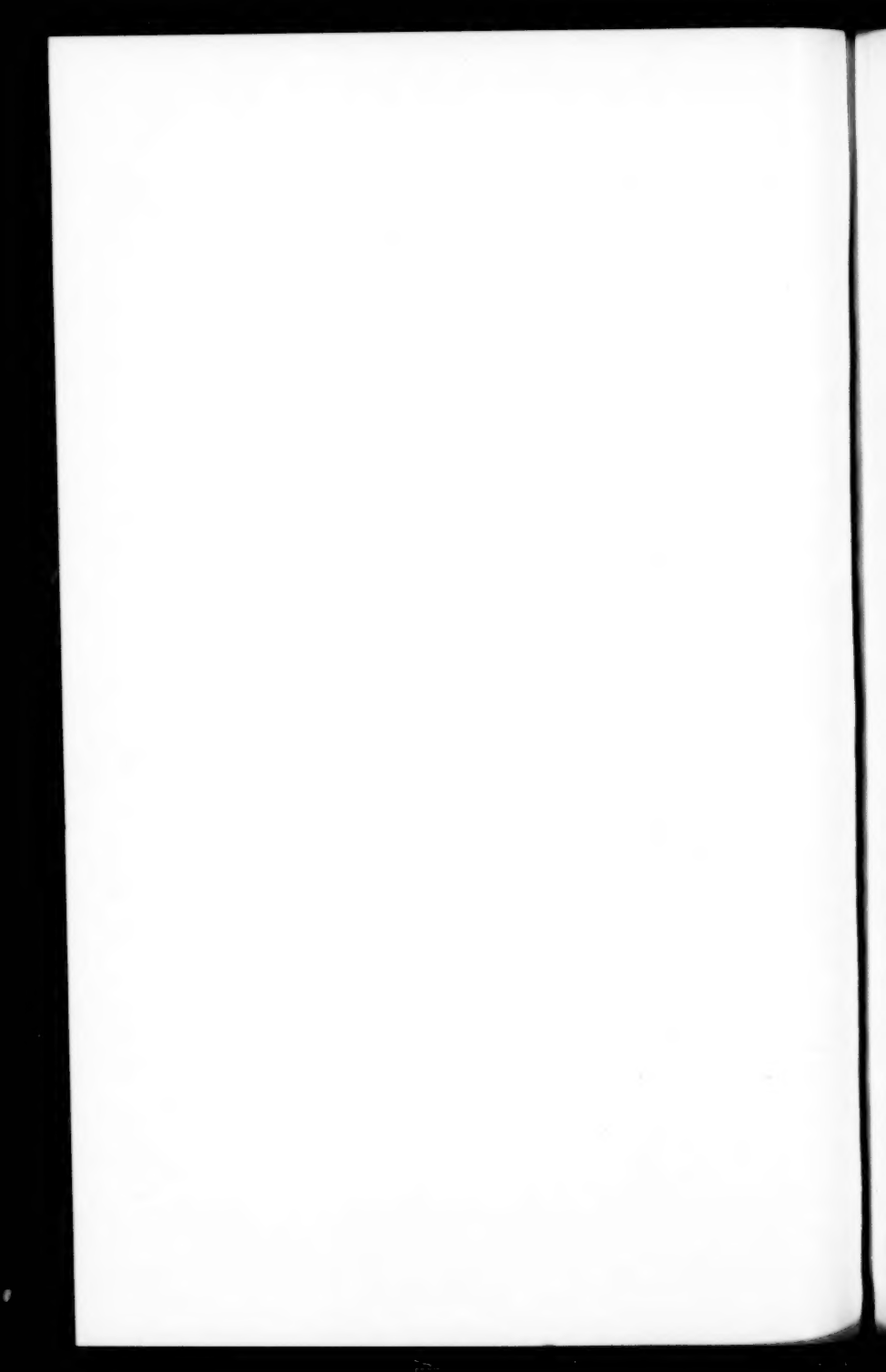


90 Proz. KCl
10 Proz. KBr

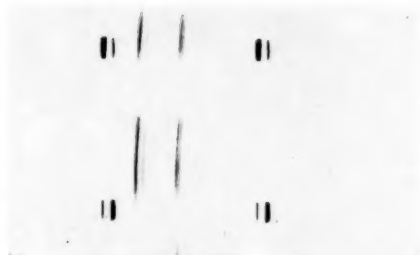
$n = 2$

↑
W $L\alpha$ ↑
Cu $K\alpha$

→ λ

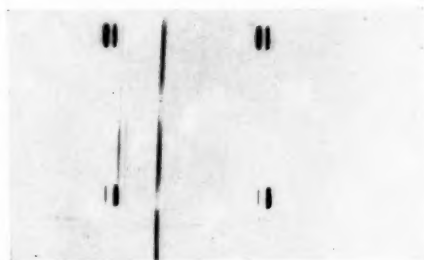


Nr. 43



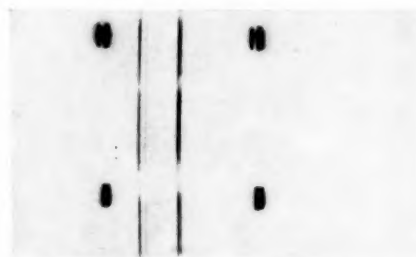
80 Proz. KCl
20 Proz. KBr

Nr. 55



50 Proz. KCl
50 Proz. KBr

Nr. 54



20 Proz. KCl
80 Proz. KBr

$n = 2$

W $L\alpha$ Cu $K\alpha$

$\rightarrow \lambda$